



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 79/02, C08L 85/02, 101/00, C08K 5/5399, C09K 21/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 5 2 0 8 4 2 WO99/19383</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月22日(22.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02974</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月2日(02.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/281679 1997年10月15日(15.10.97) JP 特願平10/32770 1998年2月16日(16.02.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中長偉文(NAKACHO, Yoshifumi)[JP/ES] 08034 バルセロナ 60-2a. 5ービス カジェ / エデュアルド コンデ Barcelona, (ES) 荻原忠男(YABUHARA, Tadao)[JP/JP] 〒779-3132 徳島県徳島市一宮町西丁166 Tokushima, (JP) 多田祐二(TADA, Yuji)[JP/JP] 〒771-0142 徳島県徳島市川内町沖島614-14 Tokushima, (JP)</p>		<p>西岡洋一(NISHIOKA, Yoichi)[JP/JP] 〒771-0130 徳島県徳島市川内町加賀須野463-30 大塚製薬株式会社 今切寮 Tokushima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GW, HR, HU, ID, IL, IS, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CROSSLINKED PHENOXYPHOSPHAZENE COMPOUNDS, FLAME RETARDANT, FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITIONS, AND MOLDINGS OF FLAME-RETARDANT RESINS</p> <p>(54)発明の名称 架橋フェノキシホスファゼン化合物、難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体</p> <p>(57) Abstract A flame retardant which is free from halogen, has a high melting point and low volatility, and does not lower the characteristics inherent in resins, comprising a crosslinked phenoxy-phosphazene compound obtained by crosslinking a phosphazene compound with crosslinking groups such as phenylene groups, wherein each crosslinking group is interposed between the two oxygen atoms left after the elimination of phenyl groups and the amount of the phenyl groups of the crosslinked phosphazene compound is 50 to 99.9 % based on the total amount of the phenyl groups of the phosphazene compound before crosslinking. Further, the present invention also provides resin compositions containing the flame retardant; and moldings of the resin compositions.</p>		

本発明は、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ樹脂本来の特性を低下させない等の利点を備えた難燃剤を提供することを目的とする。本発明の難燃剤は、ホスファゼン化合物をフェニレン基等の架橋基で架橋した化合物であって、該架橋基はフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%である架橋フェノキシホスファゼン化合物等からなるものである。また、本発明は、上記難燃剤が配合された樹脂組成物及び樹脂成形体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HU	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン			NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国			NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	JP	日本				
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国	RU	ロシア		
EE	エストニア	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
		LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明 細 書

架橋フェノキシホスファゼン化合物、難燃剤、
難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体

技 術 分 野

- 5 本発明は、架橋フェノキシホスファゼン化合物、難燃剤、難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形体に関する。

背 景 技 術

- プラスチックはその優れた成形加工性、機械的特性、
外観等の特徴から、電器・電子製品、OA機器、事務機
10 器及び通信機器等の用途に使用されている。これらの用途では、内部部品の発熱発火等の問題から樹脂の難燃化が必要とされている。

- 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に難燃性を付与するためには、樹脂成形前に難燃剤を添加する方法が一般的である。難燃剤としては、無機水酸化物、有機リン化合物、
15 有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物等が知られている。

- これらの中で難燃効果の優れた難燃剤は、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物等のハロゲン含有化合物である。
20

しかしながら、これらハロゲン含有化合物は、樹脂成形時に熱分解してハロゲン化水素を発生し、金型の腐食

や樹脂の劣化及び着色を惹起する。また、火災等により樹脂が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する有害ガスや煙を発生するという問題点を有している。

一方、ハロゲンを含まない難燃剤は、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機水酸化物や有機リン化合物である。

ところが、無機水酸化物は、熱分解で生じる水により難燃性が発現されるため、難燃効果が低く、そのために多量に添加せねばならないが、多量添加により、樹脂本来の特性が損なわれるという欠点がある。

また、有機リン化合物は比較的良好な難燃効果が得られることから広く用いられており、代表的なものとしてトリフェニルホスフェイト（T P P）、トリクレジルホスフェイト（T C P）等が知られている。しかしながら、これらの有機リン化合物は液体もしくは低融点固体であるため揮発性が高く、樹脂の成形温度を低下させたり、混練時のブロッキングやしみだし（ジューシング）等の問題がある。

更に、これらの有機リン化合物を含む樹脂組成物には、燃焼中にドリッピング（溶融した樹脂の滴下）及びそれに起因する延焼が起るという欠点がある。従って、有機リン化合物を樹脂に添加し、難燃性能を評価する上での

基準となる難燃性試験 U L - 9 4 (プラスチックの燃焼試験規格、Testing for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices & Appliances) で「評価 V - 0 (燃焼が一定時間以上継続せず、綿を発火させる、溶融滴下がない)」を達成するためには、燃焼時の溶融樹脂の滴下防止剤として、例えば、ポリ四フッ化エチレン樹脂 (P T F E) 等のフッ素系樹脂を添加する必要がある。しかし、これらのフッ素樹脂がハロゲン元素を含有し、燃焼時に人体に有毒なガスを発生することは既に述べた通りである。

このため、ハロゲンを含まず、高融点、低揮発性で且つ機械的特性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させず、混練時のブロッキングやしみだし等の問題がなく、燃焼中にドリッピングを起こさない新規難燃剤の開発が望まれている。

発 明 の 開 示

本発明の 1 つの目的は、難燃剤として有用な化合物を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、ハロゲンを含まない難燃剤を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、高融点、低揮発性で且つ機械的特性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させ

ない難燃剤を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、混練時のブロッキングや
しみだし等の問題を生じさせない難燃剤を提供すること
にある。

- 5 本発明の他の 1 つの目的は、燃焼中にドリッピングを
起こさない難燃剤を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、従来の問題点を有さない
難燃剤を提供することにある。

- 本発明の他の 1 つの目的は、上記難燃剤が配合された
10 難燃性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、上記難燃性樹脂組成物か
ら成形される難燃性樹脂成形体を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、樹脂成形体に難燃性を付
与する方法を提供することにある。

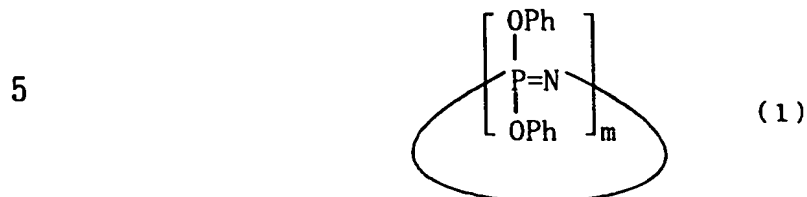
- 15 本発明の他の 1 つの目的は、樹脂成形体に難燃性を付
与するためのホスファゼン化合物の用途を提供すること
にある。

本発明のその他の特徴は、以下の記載により明らかに
されるであろう。

- 20 本発明者は、上記従来の問題点を解決すべく鋭意研究
を行った結果、特定の一部架橋したフェノキシホスファ
ゼン化合物が、所望の難燃剤になり得ることを見出し

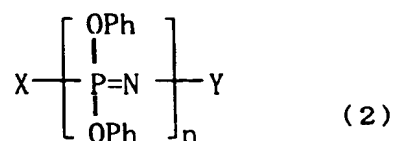
た。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

本発明によれば、一般式（１）



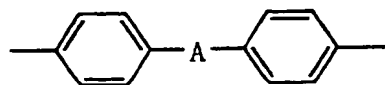
[式中 m は 3 ～ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。]

10 で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式（２）



15 [式中 X は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 又は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ を示し、Y は基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 又は基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示す。n は 3 ～ 1000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。]

20 で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ビフェニレン基及び基



[式中 A は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は
5 $-\text{O}-$ を示す。]

5 かなる群より選ばれた少なくとも 1 種の架橋基により
架橋されている化合物であって、該架橋基は上記ホスファ
ゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間
に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合
10 が上記ホスファゼン化合物 (1) 及び / 又は (2) 中の
全フェニル基の総数を基準に 50 ~ 99.9 % であるこ
とを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物が提
供される。

また、本発明によれば、上記架橋フェノキシホスファ
ゼン化合物からなる難燃剤 (以下、この難燃剤を「難燃
15 剤 A」という) が提供される。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物からなる
難燃剤 A は、ハロゲンを含まず、従って樹脂成型時に熱
分解してハロゲン化水素を発生し、金型の腐食や樹脂の
劣化及び着色を惹起することはない、また火災等により
20 樹脂が燃焼する際にはハロゲン化水素等の生物に対する
有害ガスや煙を発生することはない。また本発明の架橋

フェノキシホスファゼン化合物は、揮発性が低く、樹脂の成形温度を低下させることはなく、また混練時のブロッキングやしみだし（ジューシング）、燃焼時のドリップング等の問題が生じることはない。更に難燃剤 A の配合により耐衝撃性等の機械的特性、耐熱性、成形加工性等の樹脂本来の特性を低下させることもない。

また、本発明によれば、（a）熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部及び難燃剤 A 0.1～100 重量部を含有する難燃性樹脂組成物、（b）熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部、難燃剤 A 0.1～100 重量部及び無機質充填剤 0.01～50 重量部を含有する難燃性樹脂組成物、（c）熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部、難燃剤 A 0.1～50 重量部及びハロゲンを含有しない有機リン化合物 0.1～50 重量部を含有する難燃性樹脂組成物、並びに（d）熱可塑性樹脂 100 重量部、難燃剤 A 0.1～100 重量部及びフッ素樹脂 0.01～2.5 重量部を含有する難燃性樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記（a）～（d）の難燃性樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性樹脂成形体が提供される。

更に、本発明者は、上記一般式（1）で表される環状

ホスファゼン化合物及び一般式（２）で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種のホスファゼン化合物を、無機質充填剤又はハロゲンを含む有機リン化合物と併用する場合にも、上記のような本発明の所期の効果が発現されることを見出した。

本発明によれば、一般式（１）で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式（２）で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種のホスファゼン化合物からなる難燃剤（以下、この難燃剤を「難燃剤Ｂ」という）が提供される。

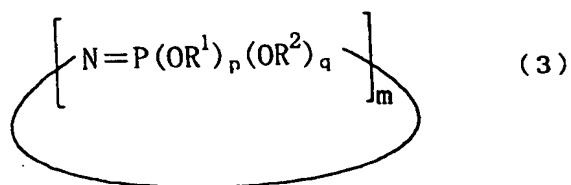
また、本発明によれば、（ｅ）熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 １００重量部、難燃剤Ｂ ０．１～１００重量部及び無機質充填剤 ０．０１～５０重量部を含む難燃性樹脂組成物、並びに（ｆ）熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 １００重量部、難燃剤Ｂ ０．１～５０重量部及びハロゲンを含む有機リン化合物 ０．１～５０重量部を含む難燃性樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記（ｅ）～（ｆ）の難燃性樹脂組成物を成形して得ることのできる難燃性樹脂成形体が提供される。

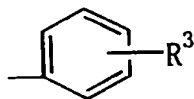
更に、本発明者は、下記一般式（３）で表される環状

ホスファゼン化合物及び一般式(4)で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物を難燃剤として用いる場合にも、上記のような本発明の所期の効果が発現されることを見い出した。

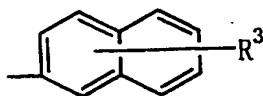
本発明によれば、一般式(3)



10 [式中mは前記に同じ。R¹はシアノ置換フェニル基を示す。R²は炭素数1～18のアルキル基、基

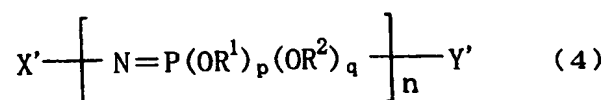


15 又は基



を示す。ここでR³は水素原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、アリル基又はフェニル基を示す。
20 R²が2個以上ある場合には、R²は同一であってもよいし、異なってもよい。p及びqは、p>0、

$q \geq 0$ であり、 $p + q = 2$ を満足する実数である。]
 で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (4)



5

[式中 n 、 R^1 、 R^2 、 p 及び q は前記に同じ。 X' は基

— $P(OR^1)_4$ 、基 — $P(OR^1)_3(OR^2)$ 基、

— $P(OR^1)_2(OR^2)_2$ 、基 — $P(OR^1)(OR^2)_3$ 、基

— $P(OR^2)_4$ 、基 — $P(O)(OR^1)_2$ 、基

10

— $P(O)(OR^1)(OR^2)$ 又は基 — $P(O)(OR^2)_2$ を示

し、 Y' は基 — $N = P(OR^1)_3$ 、基

— $N = P(OR^1)_2(OR^2)$ 、基

— $N = P(OR^1)(OR^2)_2$ 、基 — $N = P(OR^2)_3$ 、基

— $N = P(O)OR^1$ 又は基 — $N = P(O)OR^2$ を示す。]

15

で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選
 ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物からなる難
 燃剤 (以下、この難燃剤を「難燃剤 C」という) が提供
 される。

20

また、本発明によれば、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹
 脂 100 重量部及び難燃剤 C 0.1 ~ 100 重量部を
 含有する難燃性樹脂組成物が提供される。

また、本発明によれば、上記難燃性樹脂組成物を成形

して得ることのできる難燃性樹脂成形体が提供される。

また、本発明によれば、難燃剤 A、難燃剤 B 又は難燃剤 C を用いて樹脂成形体に難燃性を付与する方法が提供される。例えば樹脂に難燃剤 A、難燃剤 B 又は難燃剤 C
5 を配合し、これを成形することにより、難燃性が付与された樹脂成形体を得ることができる。

また、本発明によれば、樹脂成形体に難燃性を付与するための各種ホスファゼン化合物の用途が提供される。

架橋フェノキシホスファゼン化合物

10 本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物は、例えばジクロルホスファゼンオリゴマー（環状のジクロルホスファゼンオリゴマーと直鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマーとの混合物）にフェノールのアルカリ金属塩及び芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応
15 させることにより製造できる。ジクロルホスファゼンオリゴマーは、環状のジクロルホスファゼンオリゴマーと直鎖状のジクロルホスファゼンオリゴマーとを分離して各々単独で用いてもよい。フェノールのアルカリ金属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩は、これ
20 らを混合して反応に供してもよいし、フェノールのアルカリ金属塩を反応させ更に芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応させてもよいし、或いはその逆で

もよい。

ジクロルホスファゼンオリゴマーは、例えば特開昭
57-87427号公報、特公昭58-19604号公
報、特公昭61-1363号公報、特公昭62-

5 20124号公報等の公知の方法に従って製造できる。

その一例を示せば、まずクロルベンゼンを溶媒とし、塩
化アンモニウムと五塩化リン（又は塩化アンモニウムと
三塩化リンと塩素）とを、120～130℃程度で反応
させて、脱塩酸化すればよい。

10 フェノールのアルカリ金属塩としては、フェノールの
Na塩、K塩、Li塩等を例示できる。また芳香族ジヒ
ドロキシ化合物のアルカリ金属塩としては、その分子内
に1又は2個以上のベンゼン環を有し且つ2個のヒドロ
キシ基を有する公知化合物のアルカリ金属塩をいずれも
15 使用でき、例えば、レゾルシノール、ハイドロキノン、
カテコール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール
（ビスフェノール-A）、4, 4'-スルホニルジフェ
ノール（ビスフェノール-S）、4, 4'-チオジフェ
ノール、4, 4'-オキシジフェノール、4, 4'-ジ
20 フェノール等のアルカリ金属塩等を挙げることができる。
アルカリ金属塩としては特に制限はないが、Li塩が好
ましい。芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩は、

1 種を単独で使用でき又は 2 種以上を併用できる。

ジクロルホスファゼンオリゴマーに対するフェノールのアルカリ金属塩と芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の使用量は、両アルカリ金属塩の合計量で、通常 1 ～ 1.5 当量程度（ジクロルホスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として）、好ましくは 1 ～ 1.2 当量程度（塩素量を基準として）とすればよい。また、両アルカリ金属塩の使用比（芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩／フェノールのアルカリ金属塩、モル比）は特に制限はなく広い範囲から適宜選択できるが、通常 1 / 2000 ～ 1 / 4 程度とすればよい。この範囲内で、本発明の所望の架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

この使用比が 1 / 2000 より著しく小さいと、架橋化合物の効果が低くなり、溶融滴下防止等の前記課題の解決が困難になる可能性がある。一方、使用比が 1 / 4 より大幅に大きくなると、架橋が進み過ぎて、得られる架橋フェノキシホスファゼン化合物が不溶、不融となり、樹脂への分散性が低下する虞れが生ずる場合がある。

20 ジクロルホスファゼンオリゴマーと両アルカリ金属塩との反応は、通常室温～150℃程度の温度下に、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロルベンゼン等のハロゲ

ン化芳香族炭化水素類等の溶媒中にて行われる。

上記一般式(2)における末端基XとYは反応条件等により変化し、通常の場合で、例えば非水の系で温和な反応を行った場合には、Xが $-N=P(OPh)_3$ 、Yが $-P(OPh)_4$ の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系内に存在するような反応条件で又は転移反応が生じるような過酷な反応条件で反応を行った場合には、Xが $-N=P(OPh)_3$ 、Yが $-P(OPh)_4$ の構造の他に、Xが $-N=P(O)OPh$ 、Yが $-P(O)(OPh)_2$ の構造のものが混在するものになる。

斯くして本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物が製造される。本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物の分解温度は、一般に250～350℃の範囲内にある。

上記の方法において、ジクロルホスファゼンオリゴマーを、芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を使用せずに、フェノールのアルカリ金属塩のみを反応させると、上記一般式(1)で表される環状ホスファゼン化合物や一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物が生成する。ところが、芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を、フェノールのアルカリ金属塩と共に用いると、上記一般式(1)で表される環状ホスファゼ

ン化合物や一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物中のフェニル基の一部が架橋基で置き換えられた本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物が生成する。

本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェ
5 ニル基の含有割合は、上記ホスファゼン化合物(1)及
び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～
99.9%であり、好ましくは70～90%である。

上記で得られる本発明の架橋フェノキシホスファゼン
化合物は、通常の単離方法、例えば洗浄、濾過、乾燥等
10 の従来公知の慣用方法に従い、反応混合物から単離、精
製される。

難燃剤

(a) 難燃剤 A

難燃剤 A は、上記本発明の架橋フェノキシホスファゼ
15 ン化合物からなるものである。

(b) 難燃剤 B

難燃剤 B につき説明する。

一般式(1)で表される環状ホスファゼン化合物及び
一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物は、
20 いずれも公知の化合物である。これらのホスファゼン化
合物は、例えば James E. Mark, Harry R. Allcock,
Robert West 著、"Inorganic Polymers" Pretice-Hall

International, Inc., 1992, p61-p140 に記載されている。

一般式 (1) で表される環状ホスファゼン化合物及び
一般式 (2) で表される直鎖状ホスファゼン化合物は、
5 例えば上記架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造の
際に、芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を使
用しない以外は上記と同様の方法により製造される。

上記で得られるホスファゼン化合物は、通常の単離方
法、例えば洗浄、濾過、乾燥等の従来公知の慣用方法に
10 従い、反応混合物から単離、精製される。

一般式 (1) で表される環状ホスファゼン化合物を具
体的に例示すると、例えば塩化アンモニウムと五塩化リ
ンとを、120～130℃で反応して得られるヘキサク
ロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテト
15 ラホスファゼン等の環状及び直鎖状の n が 3～25 の整
数で表されるクロルホスファゼン混合物にフェノキシ基
が置換したホスファゼン化合物、前記クロルホスファゼ
ン混合物からヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オ
クタクロルシクロテトラホスファゼン、デカクロルシク
20 ロペンタホスファゼン等の単一物を取り出し、これらの
単一物にフェノキシ基を置換したヘキサフェノキシシク
ロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホ

スファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物等が挙げられる。

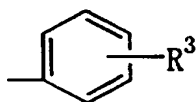
また、一般式(2)で表される直鎖状ホスファゼン化合物を具体的に例示すると、例えばヘキサクロルシクロ
 5 トリホスファゼンを220～250℃に加熱し、開環重合して得られるnが3～1000の整数で表されるジクロルホスファゼンにフェノキシ基が置換した直鎖状ホスファゼン化合物等が挙げられる。

これらの中でも、環状及び直鎖状のnが3～25の整数で表されるクロルホスファゼン混合物にフェノキシ基
 10 が置換したホスファゼン化合物が好ましい。

(c) 難燃剤 C

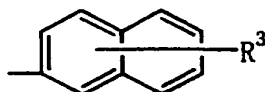
難燃剤 C につき説明する。

一般式(3)で表されるホスファゼン化合物としては、
 15 例えば、R¹がシアノ置換フェニル基、R²が炭素数1～8のアルキル基、基



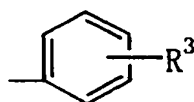
又は基

20



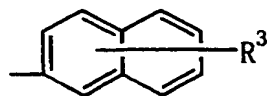
であり、 R^3 が水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアリル基であり、 p が0.3～1.7、 q が0.3～0.7である環状ホスファゼン化合物が好ましい。

また、一般式(4)で表されるホスファゼン化合物としては、例えば、 R^1 がシアノ置換フェニル基、 R^2 が炭素数1～8のアルキル基、基



又は基

10



であり、 R^3 が水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアリル基であり、 p が0.3～1.7、 q が0.3～0.7である直鎖状ホスファゼン化合物が好ましい。

15

R^1 で示されるシアノ置換フェニルとしては、例えば2-シアノフェニル、3-シアノフェニル、4-シアノフェニル基等が挙げられる。

更に詳しくは、一般式(3)又は(4)で表されるホスファゼン化合物としては、例えば、シアノフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した、シクロトリホスファゼン、シクロテトラホスファゼン、シクロペンタホスフ

20

ァゼン等の環状ホスファゼン化合物、又は直鎖状ホスファゼン化合物が挙げられる。

上記シアノフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した環状ホスファゼン化合物の具体例として、例えば、モノシアノフェノキシペンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジシアノフェノキシテトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリシアノフェノキシトリフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラシアノフェノキシジフェノキシシクロトリホスファゼン、及びペンタシアノフェノキシモノフェノキシシクロトリホスファゼン等のシクロトリホスファゼン化合物、モノシアノフェノキシヘキサフェノキシシクロテトラホスファゼン、ジシアノフェノキシヘキサフェノキシシクロテトラホスファゼン、トリシアノフェノキシペンタフェノキシシクロテトラホスファゼン、テトラシアノフェノキシテトラフェノキシシクロテトラホスファゼン、ペンタシアノフェノキシトリフェノキシシクロテトラホスファゼン、ヘキサシアノフェノキシジフェノキシシクロテトラホスファゼン、及びヘプタシアノフェノキシモノフェノキシシクロテトラホスファゼン等のシクロテトラホスファゼン、及びシアノフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロペンタホスファゼン化合物等の環状ホスファゼン化合物が

挙げられる。

また、直鎖状のホスファゼン化合物としては、例えばシアノフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換した直鎖状のホスファゼン化合物が挙げられる。

- 5 これらホスファゼン化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

上記ホスファゼン化合物の中でも、その製法及び入手容易性等の観点から、シアノフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したホスファゼンオリゴマー（環状物と直鎖状物の混合物）が好ましい。シアノフェノキシ基とフェノキシ基との含有割合が1：7～7：1であるホスファゼンオリゴマーが特に好ましい。

10

本発明のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物（一般式（3）又は（4）で表されるホスファゼン化合物）は、種々の方法により製造される。

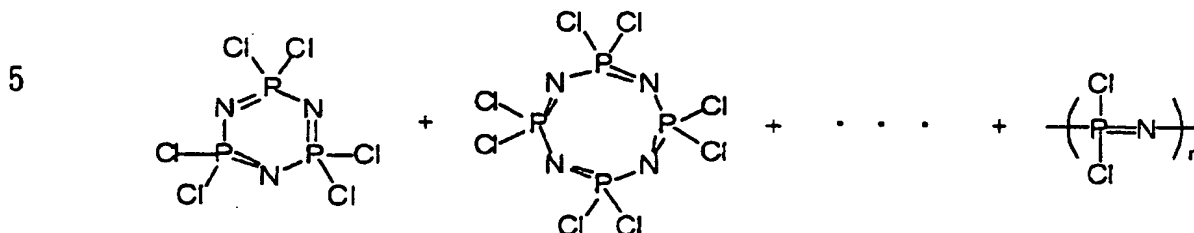
15

シアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物の製造原料として、例えば、下記の反応式－1に示すように、塩化アンモニウムと五塩化リンを、120～130℃で反応して得られるヘキサクロルシクロトリホスファゼン、

20 オクタクロルシクロテトラホスファゼン等の環状及び直鎖状のホスファゼン化合物を使用できる。この反応において、溶媒としてはテトラクロロエタン、クロルベンゼ

ン等の溶媒を用いることができる。

反応式 - 1



[式中 n は前記に同じ。]

また、上記製造原料として、上記反応式 - 1 に示す方法
 10 法で得られる環状及び直鎖状混合物からヘキサクロルシクロトリホスファゼンを取り出し、これを 220 ~ 250 °C に加熱し、開環重合して得られるジクロロホスファゼンを直鎖状ホスファゼン化合物として使用できる (下記反応式 - 2 参照)。

15 反応式 - 2



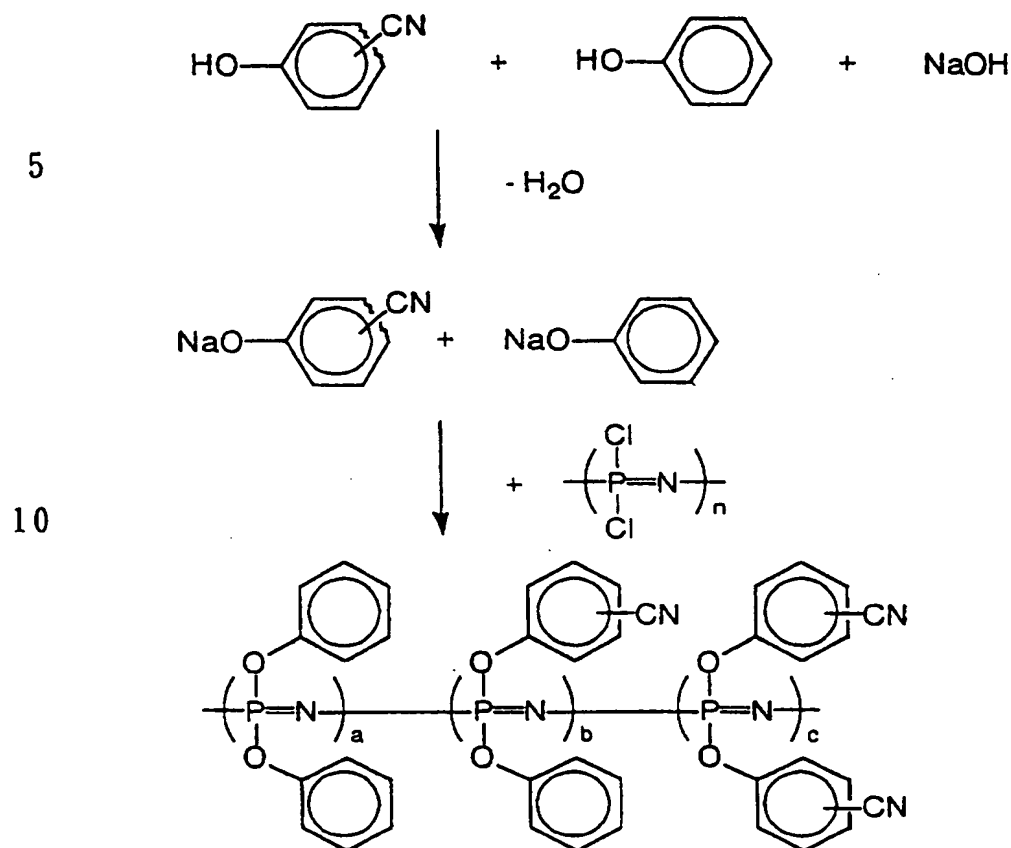
[式中 n は前記に同じ。]

20 本発明のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物の製造方法としては、例えば上記で得られた環状乃至直鎖状ホスファゼン化合物と、所望の比で混合したシ

- アノフェノールのアルカリ金属塩とフェノール（芳香環上に炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アリル基、フェニル基が置換しているフェノールを含む）、ナフトール（芳香環上に炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アリル基、フェニル基が置換しているナフトールを含む）及び炭素数 1 ～ 18 のアルコールからなる群より選ばれた少なくとも 1 種（以下これらを「フェノール化合物」という）のアルカリ金属塩との混合物とを反応させる方法が挙げられる。
- 10 例えば、所望の比で混合したシアノフェノール及びフェノール化合物と、水酸化ナトリウムの混合物から脱水反応を行い、シアノフェノールのナトリウム塩及びフェノール化合物のナトリウム塩を調製する。この脱水反応では、単に水を除けばよく、溶媒を使用してもよいし、
- 15 使用しなくてもよい。溶媒を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン及びクロルベンゼン等が選ばれ、それら溶媒との共沸により、脱水効率が上がる場合もある。次に、シアノフェノールのナトリウム塩及びフェノール化合物のナトリウム塩に、上記で得られた環状乃至
- 20 直鎖状のホスファゼン化合物を添加後、50 ～ 150℃で 1 ～ 24 時間加熱し、置換反応を行い、目的のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物を得ることが

できる。

反応式 - 3



[式中 n は前記に同じ。また、 $n = a + b + c$ である。]

目的のシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物は前記のように脱水反応と置換反応とから製造することができる。各操作の効率を考慮すると、溶媒としてクロルベンゼンが選ばれる。クロルベンゼンを溶媒として用いた場合、この置換反応はクロルベンゼンの還流温度で12時間程度行えば完結する。

また、上記以外の製法として、分離精製したジクロロホスファゼンの環状物もしくは直鎖状物にシアノフェノールのアルカリ金属塩とフェノール化合物のアルカリ金属塩とを反応させる方法や、ジクロロホスファゼンオリゴマーにシアノフェノールのアルカリ金属を反応させ、次にフェノール化合物のアルカリ金属塩を逐次的に反応させる方法等が挙げられる。

上記で得られるシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物は、通常の単離方法、例えば洗浄、濾過、乾燥等の従来公知の慣用方法に従い、反応混合物から単離、精製される。

難燃性樹脂組成物

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に上記難燃剤 A、B 又は C が配合されたものである。以下特に断わらない限り、本発明の難燃性樹脂組成物とは、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれかをマトリックスとする樹脂組成物を総称するものとする。

(a) 熱可塑性樹脂

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポ

リブタジエン、スチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン、
アクリロニトリル-スチレン樹脂（ＡＳ樹脂）、アクリ
ロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）、
メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン樹脂（Ｍ
5 ＢＳ樹脂）、メチルメタクリレート-アクリロニトリル
-ブタジエン-スチレン樹脂（ＭＡＢＳ樹脂）、アクリ
ロニトリル-アクリルゴム-スチレン樹脂（ＡＡＳ樹脂）、
ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、
変性ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）、ポリアミド、
10 ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテル
エーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリ
エーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリチオエー
テルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミ
ダゾール、ポリカルボジイミド、ポリアミドイミド、ポ
15 リエーテルイミド、液晶ポリマー、複合プラスチック等
が挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂の中でも、ポリエステル、ＡＢ
Ｓ樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテ
ル、ポリアミド等を好ましく使用できる。

20 本発明において、熱可塑性樹脂は、１種単独で又は２
種以上混合して使用される。

（ｂ）熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

これらの熱硬化性樹脂の中でも、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を特に好ましく使用できる。

エポキシ樹脂としては特に制限はなく、従来から知られているものを広く使用することができる。その一例として、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-AD型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

本発明において、熱硬化性樹脂は、1種を単独で又は2種以上を混合して使用される。

これらの熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する難燃剤A、難燃剤B又は難燃剤Cの配合割合としては、特に

限定されるものではないが、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部当たり 0.1 ～ 100 重量部、好ましくは 1 ～ 50 重量部、より好ましくは 5 ～ 30 重量部とするのがよい。

5 (c) 無機質充填剤

本発明の難燃性樹脂組成物には、ドリッピング防止性をより一層向上させるために、無機質充填剤を配合することができる。

従来、これらの無機質充填剤は主に樹脂の機械的物性を向上させるための補強材として使用されてきた。しかし、本発明者は、樹脂中に上記難燃剤と無機質充填剤とを共存させることにより、これらが相乗的に作用し、機械的物性の向上だけでなく、上記難燃剤の難燃効果、特にドリッピング防止効果が著しく高められることを見出した。

上記難燃剤と無機質充填剤が樹脂中で共存する場合、樹脂表面層が緻密且つ強固になり、燃焼時における樹脂表面での生成ガスの拡散を抑制し、更に上記難燃剤の炭化層（チャー）の形成を促進することにより、優れた難燃効果が発現するものと考えられる。特に難燃剤 B の場合には、無機質充填剤と併用することが必須である。

無機質充填剤としては公知の樹脂充填剤が使用でき、

例えば、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、硝子ビーズ、硝子バルーン、硝子フレーク、ガラス繊維、繊維状チタン酸アルカリ金属（チタン酸カリウム繊維等）、繊維状ホウ酸遷移金属塩（ホウ酸アルミニウム繊維等）、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩（ホウ酸マグネシウム繊維等）、酸化亜鉛ウイスキー、酸化チタンウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、石膏ウイスキー、珪酸アルミニウム（鉱物名ムライト）ウイスキー、珪酸カルシウム（鉱物名ワラストナイト）ウイスキー、炭化珪素ウイスキー、炭化チタンウイスキー、窒化珪素ウイスキー、窒化チタンウイスキー、炭素繊維、アルミナ繊維、アルミナーシリカ繊維、ジルコニア繊維、石英繊維等を挙げることができる。

これら無機質充填剤の中でも、繊維状チタン酸アルカリ金属、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化亜鉛ウイスキー、酸化チタンウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、珪酸アルミニウムウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー、炭化珪素ウイスキー、炭化チタンウイスキー、窒化珪素ウイスキー、窒化チタンウイスキー等の繊維状物やマイカ等の形状異

方性を有するものが好ましく、繊維状チタン酸アルカリ金属、繊維状ホウ酸遷移金属塩、繊維状ホウ酸アルカリ土類金属塩、酸化チタンウィスカー、珪酸カルシウムウィスカー等が特に好ましい。

- 5 これらの無機質充填剤は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

これらの無機充填剤の中でも、ウィスカー類やマイカ等の形状異方性を有するものを好ましく使用できる。

- 尚、無機充填剤の一つであるチタン酸カリウム繊維として、通常平均繊維径が0.05～2 μ m程度、平均繊維長が1～500 μ m程度で、好ましくはアスペクト比（繊維長／繊維径）が10以上の六チタン酸カリウム繊維等を挙げることができる。これらの中でも、
- 10 pH6～8.5の六チタン酸カリウム繊維が特に好ましい。ここで、チタン酸カリウム繊維のpHとは、チタン酸カリウム繊維の1.0重量%懸濁水（脱イオン水を使用）を10分間攪拌後、20℃で測定したpH値をいう。チタン酸カリウム繊維のpHが8.5を大幅に越えると、樹脂の物性の低下及び耐熱変色性の低下が起る場合があり、好ましくない。一方pHが6を極端に下回ると、得られる樹脂組成物の強度の向上効果が低下するのみならず、残留する酸により、加工機械、金型を腐蝕する原因
- 15
- 20

にもなるので、好ましくない。

熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対する無機質充填剤の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 100 重量部当たり 0.01 ~ 50 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部とするのがよい。

(d) ハロゲン含有しない有機リン化合物

本発明の難燃性樹脂組成物には、その難燃性をより一層向上させるために、ハロゲン含有しない有機リン化合物（以下「ハロゲンフリー有機リン化合物」という）を配合することができる。

従来、ハロゲンフリー有機リン化合物が樹脂等のマトリックスの難燃性を向上させることは公知である。しかしながら、本発明者は、本発明において使用する特定のホスファゼン化合物とハロゲンフリー有機リン化合物とを併用した場合には、相乗効果が発現され、難燃効果が著しく高められることを見い出した。このような顕著な効果が達成される理由は未だ充分明らかではないが、両者の併用により、燃焼時、樹脂組成物表面に炭化層が形成されると共に、膨張層が形成され、両層が分解生成物の拡散や伝熱を抑制しているためと考えられる。

ハロゲンフリー有機リン化合物としては、従来公知のものを広く使用できる。例えば特公平 6 - 1 9 0 0 3 号公報、特開平 2 - 1 1 5 2 6 2 号公報、特開平 5 - 1 0 7 9 号公報、特開平 6 - 3 2 2 2 7 7 号公報、米国特許第 5 1 2 2 5 5 6 号明細書等に記載のものを挙げることができる。

より具体的には、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシリルジフェニルホスフェート、トリルジキシリルホスフェート、トリス（ノリルフェニル）ホスフェート、（2-エチルヘキシル）ジフェニルホスフェート等のリン酸エステル、レゾルシノールジフェニルホスフェート、ハイドロキノンジフェニルホスフェート等の水酸基含有リン酸エステル、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール-A ビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール-S ビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール-

Aビス（ジトリルホスフェート）、ビフェノールーAビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールーSビス（ジキシリルホスフェート）等の縮合リン酸エステル化合物、トリラウリルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィン又はホスフィンオキシド化合物等を挙げる事ができる。

これらハロゲンフリー有機リン化合物の中でも、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールーAビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ハイドロキノンビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノールーAビス（ジトリルホスフェート）等の縮合リン酸エステル化合物、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド化合物等が好ましく、特にトリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、トリフェニルホスフィンオキシド等が好ましい。

ハロゲンフリー有機リン化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

ハロゲンフリー有機リン化合物は、難燃剤A又は難燃剤Bとの併用が特に有効である。

- 5 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に対するハロゲンフリー有機リン化合物の配合割合としては、特に限定されるものではないが、機械的物性の向上と難燃性能の向上のバランスを考慮すると、通常熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部当たり0.1～50重量部、好ましくは10 1～30重量部とするのがよい。尚、この際の難燃剤の配合割合は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは5～30重量部とするのがよい。

(e) フッ素樹脂

- 15 更に、熱可塑性樹脂をマトリックスとする本発明の難燃性樹脂組成物には、フッ素樹脂を、本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。その配合量としては、特に制限されるものではないが、熱可塑性樹脂100重量部当たり通常0.01～2.5重量部、好ましくは20 しくは0.1～1.2重量部とするのがよい。

フッ素樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリ四フッ化エチレン樹脂(PTFE)、四フッ

化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂 (F E P)、
四フッ化エチレン-パーフロロアルキルビニルエーテル
共重合樹脂 (P F A)、四フッ化エチレン-エチレン共
重合樹脂 (E T F E)、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂
5 (C T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F) 等を
挙げることができ、特に好ましいのは P T F E である。
フッ素樹脂の添加により、ドリップ防止効果がより一層
発現される。

フッ素樹脂は、難燃剤 A との併用が特に有効である。

10 (f) その他の添加剤

本発明の難燃性樹脂組成物は、塩素、臭素等のハロゲ
ンを含有する化合物を難燃化成分として使用せずに、優
れた難燃効果を発現する樹脂組成物であるが、通常用い
られる公知の難燃化のための添加剤を、その優れた効果
15 を損なわない範囲で適宜組合せて添加することもできる。

難燃化のための添加剤は、通常、難燃化効果を発現す
るものであれば特に制限はなく、酸化亜鉛、酸化スズ、
酸化鉄、酸化モリブデン、酸化銅、二酸化マンガン等の
金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、
20 水酸化ジルコニウム、シュウ酸処理した水酸化アルミニ
ウム、ニッケル化合物で処理した水酸化マグネシウム等
の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭

酸バリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカン、テトラブロモビスフェノール-A、エポキシ樹脂、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、ビス(テトラブロムフタルイミノ)エタン等の有機塩素化合物又は有機臭素化合物、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等のアンチモン化合物、赤燐、ハロゲン含有リン酸エステル化合物、ハロゲン含有縮合リン酸エステル化合物又はホスホン酸エステル化合物、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、メラム、メレム、メロン、サクシノグアナミン、スルファミン酸グアニジン、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、アルキルアミンリン酸塩等の窒素含有化合物、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、硼酸アンモニウム等の硼素化合物、シリコーンポリマー、シリカ等の珪素化合物、熱膨脹性のグラファイト等を挙げることができる。

これらの難燃化のための添加剤は、1種を単独で使用でき、又は2種以上を併用できる。

本発明難燃剤Cを配合した難燃性樹脂組成物には、ルイス酸を微量添加することにより、樹脂の耐熱性及び難

燃性をより一層向上させることができる。ルイス酸としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば塩化亜鉛、塩化鉄等を挙げることができる。これらルイス酸は、1種単独で又は2種以上混合して使用できる。またこれら
5 ルイス酸は、難燃性樹脂組成物全量中に、通常0.01～0.6重量部程度配合するのがよい。

更に、本発明難燃性樹脂組成物には、その優れた特性を損なわない範囲で、従来から公知の各種樹脂添加剤を適宜組合せて配合することができる。樹脂添加剤として
10 は、例えば、上記以外の難燃剤、ドリップ防止剤（滴下防止剤）、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、遮光剤、金属不活性剤、消光剤、耐熱安定剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、相溶化剤等を挙げることができる。

15 上記紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり（ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系）、又はシストランス異性化することにより（シアノアクリレート系）、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分
20 である。その具体例としては、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾ

フェノン、5, 5' - メチレンビス (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン) 等の 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、
5 2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - t - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、
10 2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジクミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2' - メチレンビス (4 - t - オクチル - 6 - ベンゾトリアゾリル) フェノール等の 2 - (2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、
15 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル - 3' , 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル - 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2 - エチル - 2' - エトキシオキザニリド、2 - エトキシ - 4' - ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類、
20 及びエチル - α - シアノ - β , β - ジフェニルアクリレ

ート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メ
トキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート
類等が挙げられる。

光安定剤は、光エネルギーにより生成したハイドロパ
5 ーオキシサイドを分解し、安定なN-O・ラジカルやN-O
R、N-OHを生じ、安定化させるための成分であり、
例えばヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができる。
その具体例としては、例えば2, 2, 6, 6, -テ
トラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2,
10 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、
2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾ
エート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピ
ペリジルセバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペン
タメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス
15 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-
1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テト
ラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペ
リジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレ
ート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-
20 ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブ
タンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6,
6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2

— (3', 5' — ジー t — ブチル — 4 — ヒドロキシベン
ジル) マロネート、1 — (2 — ヒドロキシエチル) — 2,
2, 6, 6 — テトラメチル — 4 — ピペリジノール / コハ
ク酸ジエチル重縮合物、1, 6 — ビス (2, 2, 6, 6
5 — テトラメチル — 4 — ピペリジルアミノ) ヘキサン / ジ
ブロモエタン重縮合物、1, 6 — ビス (2, 2, 6, 6
— テトラメチル — 4 — ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2,
4 — ジクロロ — 6 — t — オクチリアミノ — s — トリアジ
ン重縮合物、1, 6 — ビス (2, 2, 6, 6 — テトラメ
10 チル — 4 — ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2, 4 — ジク
ロロ — 6 — モルホリノ — s — トリアジン重縮合物等が挙
げられる。

酸化防止剤は、熱成形時又は光暴露により、生成した
ハイドロパーオキシラジカル等の過酸化物ラジカルを安
15 定化したり、生成したハイドロパーオキサイド等の過酸
化物を分解するための成分である。酸化防止剤としては、
ヒンダードフェノール系酸化防止剤、過酸化物分解剤等
が挙げられる。前者はラジカル連鎖禁止剤として作用し、
後者は系中に生成した過酸化物を更に安定なアルコール
20 類に分解して自動酸化を防止するために作用する。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば
2, 6 — ジー t — ブチル — 4 — メチルフェノール、スチ

レン化フェノール、*n*-オクタデシル 3-(3, 5-ジ
 -*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネー
 ト、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブ
 チルフェノール)、2--*t*-ブチル-6-(3-*t*-
 5 ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-
 メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロ
 キシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-
 4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、4,
 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェ
 10 ノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-
 -ブチルフェノール)、アルキル化ビスフェノール、テ
 トラキス[メチレン 3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4
 -ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3,
 9-ビス[2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキ
 15 シ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1,
 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキ
 サスピロ[5.5]ウンデカン等を例示できる。

過酸化物分解剤としては、例えばトリス(ノニルフェ
 ニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ
 20 ス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等
 の有機リン系過酸化物分解剤、ジラウリル-3, 3'-
 チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオ

ジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロ
ロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラ
ウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-
チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダ
5 ザール等の有機イオウ系過酸化物分解剤を例示できる。

遮光剤は、光が高分子バルクに達するのを防止するた
めの成分である。その具体例としては、例えばルチル型
酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化クロ
ム(Cr_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)等が挙げられ
10 る。

金属不活性剤は、キレート化合物により樹脂中の重金
属イオンを不活性化するための成分である。その具体例
としては、例えばベンゾトリアゾール及びその誘導体
(具体的には1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等)等
15 が挙げられる。

消光剤は、高分子中の光励起したヒドロパーオキシ
イドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によっ
て失活させるための成分であり、具体的には有機ニッケ
ル等を例示できる。

20 また、防曇性、防黴性、抗菌性、或いはその他の機能
性を付与する目的で、従来公知の各種添加剤を更に配合
してもよい。

本発明難燃性樹脂組成物の製造

本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に上記難燃剤及び必要に応じて無機質充填剤、ハロゲンフリー有機リン化合物、フッ素樹脂、難燃化のための各種添加剤、その他の添加剤の所定量又は適量を秤量して添加し、公知の方法で混合、混練することにより得ることができる。例えば、粉末、ビーズ、フレーク又はペレット状の各成分の混合物を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機等を用いて混練することにより本発明の樹脂組成物を得ることができる。また、液体を配合する必要がある場合には、公知の液体注入装置を用い、上記の押出機又は混練機等で混練することができる。

本発明難燃性樹脂成形体

本発明の難燃性樹脂組成物を成形することにより、難燃性樹脂成形体を得ることができる。例えば、プレス成形、射出成形、押出成形等の従来公知の成形手段より、樹脂板、シート、フィルム、異形品等の種々の形状の押出成形品を製造できることは勿論であり、また共押出混練機等を用いて、二層乃至三層構造の樹脂板を製造することも可能である。

このようにして得られる本発明の難燃性樹脂組成物及

び難燃性樹脂成形体は、電気・電子・通信、農林水産、
鉱業、建設、食品、繊維、衣類、医療、石炭、石油、ゴ
ム、皮革、自動車、精密機器、木材、家具、印刷、楽器
等の幅広い産業分野に使用できる。

- 5 より具体的には、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃
性樹脂成形体は、プリンター、パソコン、ワープロ、キ
ーボード、PDA（小型情報端末機）、電話機、ファク
シミリ、複写機、ECR（電子式金銭登録機）、電卓、
電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務
10 ・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照
明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電機器、TV、
VTR、ビデオカメラ、ラジカセ、テープレコーダー、
ミニディスク、CDプレイヤー、スピーカー、液晶ディ
スプレイ等のAV機器、コネクター、リレー、コンデン
15 サー、スイッチ、プリント基板、コイルボビン、半導体
封止材料、電線、ケーブル、トランス、偏向ヨーク、分
電盤、時計等の電気・電子部品及び通信機器等の用途に
使用される。

- また、本発明の難燃性樹脂組成物及び難燃性樹脂成形
20 体は、座席（詰物、表地等）、ベルト、天井張り、コン
パチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパ
ッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、

ホイルカバー、マットレスカバー、エアバック、絶縁材、
吊り手、吊り手帯、電線被服材、電気絶縁材、塗料、コーティング材、上張り材、床材、隔壁、デッキパネル、
カバー類、合板、天井板、仕切り板、側壁、カーペット、
5 壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材等の自動車、車両、船舶、航空機及び建築用材料や、衣類、カーテン、シーツ、合板、合繊板、絨毯、玄関マット、シート、バケツ、ホース、容器、眼鏡、鞆、ケース、ゴーグル、スキー板、ラケット、テント、楽器
10 等の生活・スポーツ用品の各種用途に使用される。

発明を実施するための最良の形態

以下に合成例、実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」とあるのは、特に断らない限り、「重量部」及び「重量%」
15 を意味する。また、Ph-はフェニル基を、-Ph-フェニレン基を意味する。

合成例1（化合物A；パラフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成）

2. 04モル（196g）のフェノールと2. 04モル（82g）の水酸化ナトリウムからトルエンで共沸脱水してナトリウムフェノラートの20%トルエン溶液約
20 1200gを調製した。

前記反応と並行し、ジクロルホスファゼンオリゴマー
(3量体 58.57%、4量体 12.26%、5量体及
び6量体 11.11%、7量体 2.82%、8量体以上
12.04%の混合体) 115.9 gを含む20%クロ
5 ルベンゼン溶液 580 gを2リットルの四ツ口フラスコ
に入れ、攪拌下に、別途調製したヒドロキノンのジリ
チウム塩 0.15モル (18.3 g) の10%トルエン
溶液を滴下した。滴下後、50℃で5時間攪拌反応し、
引き続いて、先に調製したナトリウムフェノラートの
10 20%トルエン溶液約 1200 gを攪拌下に滴下し、
100℃で8時間攪拌反応させた。

反応終了後、反応混合物を濃縮し、水/メタノール =
1/1容量比の混合溶媒 3リットル中に攪拌下に注入し、
希硫酸で中和した後、濾過した。次いで、3リットルの
15 水/メタノール = 1/1容量比の混合溶媒で2回洗浄、
濾過し、80℃、20 mmHg下に11時間加熱真空乾
燥して、220 gの微黄色粉末を得た。

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物は
明確な融点は示さず、TG/DTA分析による分解開始
20 温度は305℃を示していた。また、リン含有率及びC
HN元素分析値より、この架橋フェノキシホスファゼン
化合物の組成は、ほぼ

$[N = P(-O-p-Ph-O)_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}]$

であることが判明した。

合成例 2 (化合物 B : 2, 2-ビス(p-オキシフェニル)プロパン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)

ビスフェノール-A 86.7 g (0.38 モル) 及びテトラヒドロフラン (THF) 460 ml を 2 リットルの四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 19℃ に保ちつつ、金属 Li 3.5 g (0.5 モル) を裁断して投入した。投入終了後 1 時間かけて 61℃ まで昇温、61℃～68℃ で 4 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応混合物のビスフェノール-A のリチウム塩は白色スラリーになった。

フェノール 215.6 g (2.25 モル) 及びトルエン 500 ml を 3 リットルの四ツ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 25℃ に保ちつつ、金属 Na 34.5 g (1.5 モル) を裁断して投入した。投入終了後 4 時間かけて 77℃ まで昇温、77℃～113℃ で 3 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応混合物のナトリウムフェノラートは白色スラリーになった。

ジクロルホスファゼンオリゴマー (濃度 37.01%、モノクロルベンゼン溶液, 3 量体 58.57%、4 量体

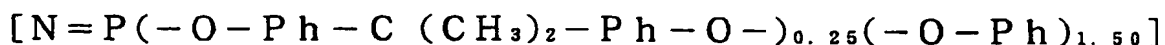
1 2. 26%、5及び6量体11. 11%、7量体
2. 82%、8量体以上12. 04%の混合体)
3 1 3. 13 g (1. 0モル)を5リットルの四つ口フ
ラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を20℃に保ちつつ、
5ビスフェノール-Aのリチウム塩溶液を1時間かけて滴
下した。内容物は淡黄色ミルク状になった。次いで攪拌
下、内部の液温を20℃に保ちつつ、ナトリウムフェノ
ラート溶液を1時間かけて滴下した。内容物は褐色スラ
リー状になった。滴下終了後47℃で13時間、攪拌を
10続けた。淡褐色スラリー状になった。

反応終了後、反応混合物を濃縮した。次いで2%
NaOH 3リットルで3回洗浄、濾過、水/メタノー
ル=1/1容量比の混合溶媒3リットルで3回洗浄、濾
過し、80℃、20 mmHg下に11時間加熱真空乾燥
15したところ白色の粉末が得られた。

収量：208. 67 g

ジクロロホスファゼンに対する収率：86. 50%

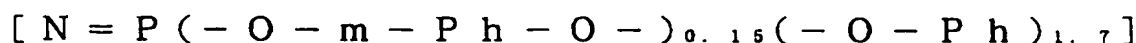
得られた化合物の加水分解塩素は0. 93%、分解温
度は296. 0℃、5%減量温度は307. 7℃であっ
20た。リン含有率並びにCHN元素分析値より最終物の組
成は、



であった。

合成例 3 (化合物 C : メタフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成)

5 ハイドロキノンに替えてレゾルシノールを用い、合成例 1 と同様に反応と処理を行い、



の組成の白色粉末を得た。この架橋フェノキシホスファゼン化合物は明確な融点は示さず、TG/DTA 分析による分解開始温度は 300℃を示していた。

10 実施例 1

芳香族ポリカーボネート樹脂 75 部及び ABS 樹脂 25 部からなる樹脂に、合成例 1 で製造した化合物 A 15 部と PTFE 0.2 部を添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

この組成物を加熱プレスにより 1/8 インチの厚さの試験片を作製し、UL-94 の試験法に基づく難燃性の評価と ASTM の D-648 に準じて熱変形温度の測定を行った。

20 この結果、難燃性は V-0、熱変形温度は 108℃であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジェーシングは認められなかった。

実施例 2

化合物 A に代えて合成例 2 で製造した化合物 B を使用し、実施例 1 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施例 1 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価
5 と熱変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 1 1 1 °C であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジューシングは認められなかった。

実施例 3

10 化合物 A に代えて合成例 3 で製造した化合物 C を使用し、実施例 1 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施例 1 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 1 0 6 °C で
15 あった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジューシングは認められなかった。

実施例 4

実施例 1 の配合において P T F E を添加しない以外は実施例 1 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施
20 例 1 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度 1 0 9 °C であ

った。また、この樹脂組成物の成型時には、ジェーシングは認められなかった。

比較例 1

化合物 A に代えてトリキシリルホスフェイトを使用し、
5 実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例 1
と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 2、熱変形温度は 82℃であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジェーシング
10 グが認められた。

参考例 1

攪拌棒、コンデンサー、滴下ロート及び温度計付フラスコに、オキシ塩化リン 460 g (3 モル)、レゾルシン 110 g (2 モル)、フェノール 94.1 g (1 モル)
15 及び塩化アルミニウム 9 g (触媒) を同時に仕込み
150℃まで反応させ、次いでフェノール 564.6 g (6 モル) を加えて反応させた。反応混合物を水洗後、高温真空下でトリフェニルホスフェートを留去し、レゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル
20 515 g を得た。

この縮合リン酸ジフェニルエステルは黄色液体であり、平均分子量は 540、P は 10.6%、酸価は 2.2 で

あった。

比較例 2

化合物 A に代えてレゾルシノールで架橋した縮合リン
酸ジフェニルエステル（参考例 1 で得られたもの）を使
5 用し、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実
施例 1 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱
変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 2、熱変形温度は 89℃であ
った。また、この樹脂組成物の成型時には、ジューシン
10 グが認められた。

比較例 3

難燃剤を添加せず実施例 1 と同様にして樹脂組成物を
得た。更に実施例 1 と同様にして試験片を作製し、難燃
性の評価を行ったところ、試験片は燃焼してしまい、難
15 燃性は全く示さなかった。熱変形温度は 111℃であっ
た。

実施例 5

ポリ（2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレン）オキ
シド 70 部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン 30 部か
20 らなる樹脂に、化合物 A を 15 部を添加してミキサーで
混合後、ラボプラストミルを用いて溶融混練し、難燃性
樹脂組成物を得た。

この組成物を加熱プレスにより 1 / 8 インチの厚さの試験片を作製し、U L - 9 4 の試験法に基づく難燃性の評価と A S T M の D - 6 4 8 に準じて熱変形温度の測定を行った。

- 5 この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 1 3 0 °C であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジューシングは認められなかった。

実施例 6

- 10 化合物 A に代えて化合物 B を使用し、実施例 5 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施例 5 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

- 15 この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 1 3 1 °C であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジューシングは認められなかった。

実施例 7

- 20 化合物 A に代えて化合物 C を使用し、実施例 5 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施例 5 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 1 2 8 °C であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジューシ

ングは認められなかった。

比較例 4

化合物 A に代えてトリフェニルホスフェイトを使用し、実施例 5 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例 5 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 2、熱変形温度は 1 1 0 °C であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジェーシングが認められた。

10 比較例 5

化合物 A に代えて、レゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル（参考例 1 で得られたもの）を使用し、実施例 5 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例 5 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

この結果、難燃性は V - 2、熱変形温度は 1 1 5 °C であった。また、この樹脂組成物の成型時には、ジェーシングが認められた。

比較例 6

20 難燃剤を添加せず実施例 5 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例 5 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行ったところ、試験片は燃焼してしまい、難

燃性は全く示さなかった。熱変形温度は133℃であった。

実施例 8

ビスフェノール-A型エポキシ樹脂100部に対し、
5 化合物Aを10部添加してワニスを調製し、これをガラスクロスに含浸したのち乾燥してプレプリグを作製した。続いて、プリプレグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ1/16インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。

10 この試験片を用いてUL-94の試験法に基づく難燃性の評価を行った結果、難燃性V-0を得た。また、この樹脂組成物の加熱プレス時に、ジューシングは認められなかった。

実施例 9

15 化合物Aに代えて化合物Cを使用し、実施例8と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行った。

この結果、難燃性はV-0であった。この樹脂組成物の加熱プレス時に、ジューシングは認められなかった。

比較例 7

20 化合物Aに代えて、レゾルシノールで架橋した縮合リン酸ジフェニルエステル（参考例1で得られたもの）を使用し、実施例8と同様にして試験片を作製し、難燃性

の評価を行った。

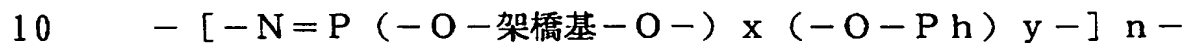
この結果、難燃性は V-2 であった。また、この樹脂組成物の加熱プレス時に、ジューシングが認められた。

比較例 8

- 5 難燃剤を添加せず実施例 8 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行ったところ、試験片は燃焼してしまい、難燃性は全く示さなかった。

実施例 10 ～ 13

合成例 2 と同様に合成した一般式



で表される化合物を用い、実施例 1 と同様に難燃性試験を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

15

実施例	架橋基	x	y	Mw	Tm (°C)	T5 (°C)	Td (°C)	難燃性 UL-94
10	m-フェニル	0.002	1.996	670	103	343	366	V-0
11	p-フェニル	0.002	1.996	730	102	338	350	V-0
12	p-フェニル	0.007	1.986	710	103	353	360	V-0
13	p-フェニル	0.021	1.958	710	101	352	365	V-0

20

表 1 において、Tm (°C) は熱重量分析 (TG / DT
A 分析) による融解温度、T5 (°C) は熱重量分析での
5 % 減量の温度、Td (°C) は熱重量分析での分解温度

である。

表 1 から明らかなように、上記一般式で表される化合物からなる難燃剤が配合された樹脂組成物の成形性はいずれも良好であり、ジェーシングは認められなかった。

- 5 合成例 4 (化合物 D : 4, 4' - スルホニルジフェニレン (ビスフェノール - S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

- 1 リットルの四つ口フラスコで、フェノール 1. 28 モル (121. 14 g) とビスフェノール - S
10 0. 017 モル (4. 26 g) とをテトラヒドロフラン (THF) 500 ml に溶解し、25℃以下で金属ナトリウム碎片 7. 6 g を投入し、投入終了後 1 時間かけて 61℃まで昇温、61℃～68℃で 6 時間攪拌を続け、ナトリウムフェノレート混合溶液を調製した。

- 15 前記反応と並行し、ジクロルホスファゼンオリゴマー (3 量体 58. 57%、4 量体 12. 26%、5 及び 6 量体 11. 11%、7 量体 2. 82%、8 量体以上 12. 04% の混合体) 0. 5 ユニットモル (58 g) を含む 20% クロルベンゼン溶液 290 g を 2 リットル
20 の四つ口フラスコに準備し、この中へ、25℃以下の冷却・攪拌下に、先に調製した前記ナトリウムフェノレート混合溶液を滴下した。滴下後、71～73℃で 15 時

間攪拌反応した。

反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロルベンゼン
500 ml に再溶解した後、水先、5% NaOH 水洗浄
を三回、5% 硫酸洗浄、5% 重曹水洗浄、水洗三回を行
い、濃縮乾固して淡黄色のワックス状物 108 g を得た。
収率 93.5%。

このものの GPC 分析による重量平均分子量 (Mw)
はポリスチレン換算で 810 であり、TG/DTA 分析
による融解温度 (Tm) は 103 °C で、5% 重量減少温
度 (T5) と分解開始温度 (Td) は各々 330 及び
347 °C であった。

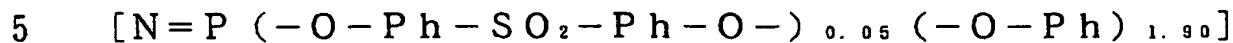
また、残存塩素量は 0.09% であり、磷含有率並び
に CHN 元素分析値より、この物の組成は、ほぼ
 $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)]_{0.025}(-O-Ph)_{1.95}]$
と決定した。

合成例 5 ~ 6 (化合物 E 及び化合物 F : 4, 4' - スル
ホニルジフェニレン (ビスフェノール - S 残基) による
架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

フェノール 1.254 モル (118.03 g) とビス
フェノール - S 0.033 モル (8.26 g) [或い
はフェノール 1.122 モル (105.60 g) とビス
フェノール - S 0.099 モル (24.77 g)] と

を用い、合成例 4 と同様に反応、後処理を行い淡黄色のワックス状物を得、分析の結果以下の化合物であることを確認した。

化合物 E :

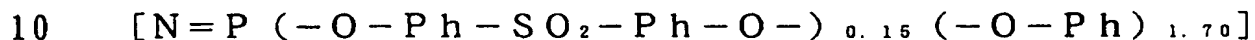


収率 91.5%、残存塩素 = 0.01% 以下、

Mw = 820、Tm = 103℃、T5 = 332℃、

Td = 347℃

化合物 F :



収率 90.0%、残存塩素 = 0.11%、

Mw = 850、Tm = 102℃、T5 = 333℃、

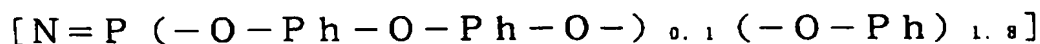
Td = 355℃

合成例 7 ~ 8 (化合物 G 及び化合物 H : 4, 4' - オキシジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼンの合成)

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル 13.4 g (0.066 モル) とフェノール 111.7 g (1.188 モル) [或いはビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル 26.8 g (0.132 モル) とフェノール 99.3 g (1.056 モル)] 並びに金属 Na 27.6 g (1.2 モル) を用いて、合成例 4 と同スケ

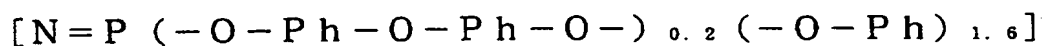
ールで同様に反応・処理を行い、以下の高粘性化合物を得た。

化合物 G :



- 5 収率 99.8%、残存塩素 = 0.01% 以下、
 $M_w = 1510$ 、 T_m = 検出できず、
 $T_5 = 346^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 353^\circ\text{C}$

化合物 H :



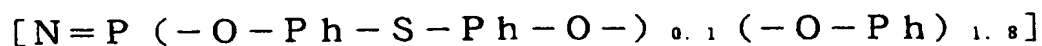
- 10 収率 97.9%、残存塩素 = 0.11%、
 $M_w = 1950$ 、 T_m = 検出できず、
 $T_5 = 318^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 375^\circ\text{C}$

合成例 9 ~ 10 (化合物 I 及び化合物 J : 4, 4'-チ
 オジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホ

15 スファゼンの合成)

4, 4'-チオジフェノール 14.4 g (0.066
 モル) [或いは 28.8 g (0.132 モル)] を用い、
 合成例 7、8 と同様に反応と処理を行い、以下の高粘性
 化合物を得た。

20 化合物 I :



収率 98.8%、残存塩素 = 0.09%、

$M_w = 1690$ 、 $T_m =$ 検出できず、

$T_5 = 340^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 344^\circ\text{C}$

化合物 J :

$[N=P(-O-Ph-S-Ph-O-)_{0.2}(-O-Ph)_{1.8}]$

5 収率 95.1%、残存塩素 = 0.01%、

$M_w = 3050$ 、 $T_m =$ 検出できず、

$T_5 = 344^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 348^\circ\text{C}$

合成例 11 ~ 12 (化合物 K 及び化合物 L : 4, 4'-ジフェニレン基による架橋構造を有するフェノキシホス

10 ファゼンの合成)

4, 4'-ジフェノール 12.3 g (0.066 モル)

[或いは 24.6 g (0.132 モル)] を用い、合成例 7、8 と同様に反応と処理を行い、以下の高粘性化合物を得た。

15 化合物 K :

$[N=P(-O-Ph-Ph-O-)_{0.1}(-O-Ph)_{1.8}]$

収率 99.9%、残存塩素 = 0.01%、

$M_w = 1590$ 、 $T_m =$ 検出できず、

$T_5 = 348^\circ\text{C}$ 、 $T_d = 349^\circ\text{C}$

20 化合物 L :

$[N=P(-O-Ph-Ph-O-)_{0.2}(-O-Ph)_{1.8}]$

収率 97.0%、残存塩素 = 0.11%、

M w = 1 9 0 0、 T m = 検出できず、

T 5 = 3 4 5 °C、 T d = 3 4 7 °C

実施例 1 4

- 芳香族ポリカーボネート樹脂 7 5 部及び A B S 樹脂
5 2 5 部からなる樹脂に、 4, 4' - スルホニルジフェニ
レン (ビスフェノール - S 残基) による架橋構造を有す
るフェノキシホスファゼン (化合物 D) 1 5 部と P T F
E 0. 5 部を添加してミキサーで混合後、ラボプラス
トミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。
10 この組成物を加熱プレスにより 1 / 8 インチの厚さの
試験片を作製し、 U L - 9 4 の試験法に基づく難燃性の
評価と A S T M の D - 6 4 8 に準じて熱変形温度の測定
を行った。

- この結果、試験片の熔融滴下もなく難燃性は V - 0、
15 熱変形温度は 1 1 1 °C であった。また、この樹脂組成物
の成型時にジューシングは認められなかった。

実施例 1 5

- 化合物 E 1 8 部を使用し、 P T F E を添加せずに実
施例 1 4 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実
20 施例 1 4 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と
熱変形温度の測定を行った。

結果は、試験片の綿を発火する熔融滴下もなく難燃性

V-0、熱変形温度 112℃であった。また、この樹脂組成物の成型時にジューシングも認められなかった。この結果より、当該化合物は PTFE を使用せずに所望の難燃性能を発揮し得る化合物であることが確認され、真

5 の非ハロゲン系難燃性付与剤であることが実証された。

実施例 16～22

化合物 F～L を使用し、実施例 14 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施例 14 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の測定を行った。

10 結果を表 2 に示す。

表 2

実施例	難燃剤	難燃性能	ジューシング	熱変形温度
16	化合物 F	V-0	なし	115℃
17	化合物 G	V-0	なし	112℃
18	化合物 H	V-0	なし	113℃
19	化合物 I	V-0	なし	110℃
20	化合物 J	V-0	なし	111℃
21	化合物 K	V-0	なし	114℃
22	化合物 L	V-0	なし	115℃

実施例 23

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)オキシ

20 シド 70 部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン 30 部からなる樹脂に、化合物 E の架橋構造を有するフェノキシ

ホスファゼン 15 部を添加してミキサーで混合後、ラボ
プラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂組成物を
得た。

この組成物を加熱プレスにより 1 / 8 インチの厚さの
5 試験片を作製し、UL - 94 の V 試験法に基づく難燃性
の評価と ASTM の D - 648 に準じて熱変形温度の測
定を行った。

この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 131℃で
あった。また、この樹脂組成物の成型時にジューシング
10 は認められなかった。

実施例 24

化合物 E に代えて化合物 H を使用し、実施例 23 と同
様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施例 23 と同
様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の
15 測定を行った。

この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 133℃で
あった。また、この樹脂組成物の成型時にジューシング
は認められなかった。

実施例 25

20 化合物 E に代えて化合物 J を使用し、実施例 23 と同
様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に実施例 23 と同
様にして試験片を作製し、難燃性の評価と熱変形温度の

測定を行った。

この結果、難燃性は V - 0、熱変形温度は 130℃であった。また、この樹脂組成物の成型時にジューシングは認められなかった。

5 実施例 26

ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂 100 部に対し、化合物 D を 10 部添加してワニスを調製し、これをガラスクロスに含浸した後、乾燥してプレプリグを作製した。次いで、プリプレグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ 1 / 16 インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。この試験片を用いて UL - 94 の試験法に基づく難燃性の評価を行った結果、難燃性 V - 0 を得た。また、この樹脂組成物の加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

15 実施例 27

化合物 E に代えて化合物 H を使用し、実施例 26 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行った。

この結果、難燃性は V - 0 であった。また、この樹脂組成物の加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

20 実施例 28

化合物 E に代えて化合物 J を使用し、実施例 26 と同

様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行った。

この結果、難燃性はV-0であった。また、この樹脂組成物の加熱プレス時にジュージングは認められなかった。

5 合成例 13 (クロルホスファゼンの合成)

- 99.5%五塩化リン(PCl_5) 2512 g (12モル)、
99.5%塩化アンモニウム(NH_4Cl) 688 g
(12.8モル)、97.0%塩化亜鉛(ZnCl_2)
20 g (0.16モル)及びモノクロロベンゼン(MCB)
10 B) 5リットルを温度制御装置、攪拌機及び還流装置を
備えた反応釜に入れ、初めは24℃で反応を開始し、徐
々に昇温し、反応開始後3時間で130℃まで昇温した。
更に130℃～134℃で2時間、攪拌下に還流した後、
反応混合液を濾過し、白色の濾過残渣76 gを除去し、
15 殆ど無色透明のMCB溶液としてクロルホスファゼン
6883 g (クロルホスファゼン100%換算として
1343 g, 溶液中のクロルホスファゼン濃度
19.51%)を得た。収率96.56%(対五塩化リン)。
20 ^{31}P -NMRより分析した結果、三量体 $m=3$ (ここ
で m は上記一般式における m を示す。) : 54%, 四量
体 $m=4$: 19%, 五量体 $m \geq 5$: 27%であった。

本溶液を濃縮して39.5%クロルホスファゼン溶液

とし、合成例 14 の原料とした。

合成例 14 (フェノキシホスファゼンの合成)

フェノール (P h O H) 2931 g (31.14 モル)、
金属 N a 596.67 g (25.95 モル) 及びテト
5 ラヒドロフラン (T H F) 7 リットルを、温度制御装置、
攪拌機及び還流装置を備えた反応釜に入れ、攪拌下に 8
時間還流した。反応混合液は若干着色。次に、この溶液
に合成例 13 で得られた 39.5 % クロルホスファゼン
溶液 (3172.41 g) を T H F 5.5 リットルに
10 溶解した溶液を、42 °C ~ 79 °C の温度下に滴下した。
滴下終了後、攪拌下 78 °C で 10 時間還流を継続した。

次いで、反応混合物を濃縮後、モノクロロベンゼン 8
リットル、水 5 リットル及び 5 % N a O H 水溶液 3 リッ
トルに溶解した。これを以下の順序で洗浄した。5 %
15 N a O H 水溶液 7 リットルで 2 回、5 % 塩酸 7 リットル
で 1 回、7 % N a H C O 3 水溶液 7 リットルで 1 回、水
7 リットルで 2 回。洗浄後、M g S O 4 を加えて乾燥し、
濃縮した。最後に、80 °C、3 t o r r 以下で 12 時間
真空乾燥し、2437 g の黄色シャーベット状のフェノ
20 キシホスファゼンを得た。収率 97.5 %

分析結果は次の通りである。³¹P - N M R より、三量
体 m = 3 : 55 %, 四量体 m = 4 : 18 %, 五量体 m ≥

5 : 27%、GPCより重量平均分子量 $M_w = 720$ 、
 $m_p = 109^\circ\text{C}$ 、5%減量温度 $T_d(5\%) = 343^\circ\text{C}$ 、
分解温度 $T_d = 366^\circ\text{C}$ 、熱分解後の残渣% (600°C)
= 19%、残存 $\text{PhOH} = 0.038 \text{ wt}\%$ 、残存 MC
5 $\text{B} = 0.042 \text{ wt}\%$ 、残存塩素 = 0.102%

実施例 29

芳香族ポリカーボネート樹脂 75部及びABS樹脂
25部からなる樹脂に、難燃剤として合成例14で得ら
れたフェノキシホスファゼン15部及びチタン酸カリウ
ム繊維（大塚化学（株）製、商品名：TISMO N-
102、以下同じ）7.5部を添加し、ミキサーで混合
10 後、ラボプラストミルを用いて熔融混練し、難燃性樹脂
組成物を得た。

この組成物から加熱プレスにより1/16インチの厚
15 さの試験を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性
の評価、ASTMのD-648に準じて熱変形温度を測
定した。また、難燃試験時、綿を発火するフレミング

（Flaming）粒（ドロップ）の有無、ラボプラストミル混
練時の揮発ガスの発生の有無、及び試験片成形後の外観
20 変化について調べた。結果を表3に示す。

実施例 30～31

実施例29において、チタン酸カリウム繊維に代えて

カオリン（和光純薬工業（株）試薬）又はマイカ（商品名：Clarite Mica 400W、（株）クラレ製）を用いる以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。これらの組成物の性能を実施例259と同様にして評価した。結果を表3に示す。

実施例32～35

実施例29において、合成例2のフェノキシホスファゼンに代えて化合物E～Hを用いる以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。この組成物の性能を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

実施例36

実施例29において、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂とからなる樹脂に代えて、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）オキサイド60部とゴム変性耐衝撃性ポリスチレン40部とからなる樹脂を使用する以外は、実施例29と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。この組成物の性能を実施例29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

20 実施例37

ビスフェノール－A型エポキシ樹脂100部に対して、合成例14で合成したフェノキシホスファゼン15部及

びチタン酸カリウム繊維 7.5 部を添加してワニスを調製し、これをガラスクロスに含浸した後乾燥してプリプレグを作製した。続いて、このプリプレグを所定枚数重ね、160℃以上で加熱プレスして厚さ1/16インチのガラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片とした。この試験片を用いてUL-94の試験法に基づく燃焼試験、及び熱変形温度の測定を前記した方法に準じて行った。結果を表3に示す。

比較例 9

10 チタン酸カリウム繊維を配合しない以外は、実施例 29と同様にして樹脂組成物を得た。この組成物の性能を実施例 29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

比較例 10

15 チタン酸カリウム繊維を配合しない以外は、実施例 36と同様にして樹脂組成物を得た。この組成物の性能を実施例 29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

比較例 11

チタン酸カリウム繊維を配合しない以外は、実施例 37と同様にして樹脂組成物を得た。この組成物の性能を
20 実施例 29と同様にして評価した。結果を表3に示す。

表 3

		難燃性 (UL-94)	ドリフ [°] 性	熱変形温度 [°C]	成形時の 揮発ガス	成形時の 変色性	ジューシク [°]
5	実	29 V-0	無	121	無	変色せず	無
		30 V-0	無	128	無	変色せず	無
		31 V-0	無	124	無	変色せず	無
		32 V-0	無	119	無	変色せず	無
	施	33 V-0	無	120	無	変色せず	無
		34 V-0	無	118	無	変色せず	無
		35 V-0	無	124	無	変色せず	無
	例	36 V-0	無	140	無	変色せず	無
		37 V-0	無	—	無	変色せず	無
10	比	9 V-2	有	117	有	変色	無
	較	10 V-2	有	139	有	変色せず	無
	例	11 V-2	無	—	無	変色せず	無

合成例 15 (4-シアノフェノキシ基を有するフェノキシホスファゼンの合成)

攪拌装置、加熱装置、温度計及び脱水装置を備えた容量 2 リットルの四ツ口フラスコに 4-シアノフェノール 0.44 モル (52.4 g)、フェノール 2.20 モル (207.0 g)、水酸化ナトリウム 2.64 モル (105.6 g) 及びトルエン 1000 ml を添加した。この混合物を加熱還流し、系から水を除き、シアノフェノール及びフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液を調製した。

このシアノフェノール及びフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液に、1ユニットモル（115.9 g）のジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体59%、4量体12%、5及び6量体11%、7量体3%、8量体以上の環状及び直鎖状化合物15%の混合物）を含む20%クロルベンゼン溶液580 gを攪拌しながら内温30℃以下で滴下した。この混合溶液を12時間還流した後、反応混合物に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加し2回洗浄した。次に有機層を希硫酸で中和した後、水洗を2
10 回行い有機層を濾過し、濃縮、真空乾燥（真空乾燥条件：80℃、5 mm Hg、12時間）して、220 gの微黄色粘性液体を得た。使用したジクロロホスファゼンオリゴマーから算出した収率は92%であった。

生成物の残存加水分解性塩素は0.09%で、 $^1\text{H-NMR}$
15 MR スペクトルは7.6～6.6 ppm、 $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトルは10～6、-11～-14、-16～-21 ppmの範囲にピークを示し、GPCで測定した重量平均分子量は1500（ポリスチレン換算の値）であった。

20 この生成物の組成は炭素、水素、窒素及びリンの元素分析結果より、

[N = P (OC₆H₄CN) 0.33 (OPH) 1.67] であり、

この組成は 4-シアノフェノールとフェノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。この生成物は明確な融点を示さず、TG/DTA 分析による分解温度は 327℃を示した。

5 合成例 16～19

合成例 15 における 4-シアノフェノールとフェノールの使用割合を変え、合成例 15 と同様の操作で 4-シアノフェノキシ基を有するフェノキシホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表 4 に示す。

10 これら生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析並びに $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトルの測定結果から、生成物の組成は 4-シアノフェノールとフェノールの仕込み比に一致し、それぞれ目的物が合成できていることを確認した。

15 表 4

	合 成 例			
	16	17	18	19
4-シアノフェノール(モル)	0.88	1.32	1.76	2.20
フェノール(モル)	1.76	1.32	0.88	0.44
収率(%)	95	96	95	95
加水分解性塩素(%)	0.08	0.11	0.15	0.06
性状	樹脂状	固体	固体	固体
重量平均分子量	1000	1050	1130	1210
融点(℃)	検出せず	検出せず	検出せず	248
分解温度(℃)	358	373	367	411

合成例 20

合成例 15 において用いたフェノールを 4-イソプロ
ピルフェノールに替え、合成例 15 と同様の操作で 4-
シアノフェノキシ基を有するイソプロピルフェノキシホ
5 スファゼン化合物の合成を行った。その結果を表 5 に示
す。この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元
素分析と $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトルの測定
結果から、生成物の組成は 4-シアノフェノールと 4-
イソプロピルフェノールの仕込み比に一致し、目的物が
10 合成できていることを確認した。

合成例 21

合成例 15 において用いたフェノールを 2-ナフトー
ルに替え、合成例 15 と同様の操作で 4-シアノフェノ
キシ基を有するナフトキシホスファゼン化合物の合成を
15 行った。その結果を表 5 に示す。

この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素
分析と $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトルの測定結
果から、生成物の組成は 4-シアノフェノールと 2-ナ
フトールの仕込み比に一致し、目的物が合成できている
20 ことを確認した。

合成例 22

合成例 15 において用いたフェノールを N-プロパノ

ールに、4-シアノフェノールを2-シアノフェノールに替え、これらのナトリウム塩を金属ナトリウムで調製した他は合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するプロポキシホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表5に示す。

これらの生成物の組成は炭素、水素、窒素及びリンの元素分析結果、 ^1H -NMR及び ^{31}P -NMRスペクトルにより、2-シアノフェノールとN-プロパノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

合成例23

合成例15において用いたフェノールを2-エチルヘキサノールに替え、2-エチルヘキサノールと4-シアノフェノールのナトリウム塩を金属ナトリウムで調製した他は合成例15と同様の操作で4-シアノフェノキシ基を有するエチルヘキシルオキシホスファゼン化合物の合成を行った。その結果を表5に示す。

この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素分析と ^1H -NMR及び ^{31}P -NMRスペクトルの測定結果から、生成物の組成は4-シアノフェノールと2-エチルヘキサノールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていることを確認した。

合成例 2 4

合成例 1 5 において用いたフェノール 2. 2 0 モルを
2 - アリルフェノール 2. 0 0 モル及び N - プロパノール
0. 2 0 モルに替え、2 - アリルフェノール、N - プ
5 ロパノール及び 4 - シアノフェノールのナトリウム塩を
金属ナトリウムで調製した他は合成例 1 5 と同様の操作
で 4 - シアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物
の合成を行った。その結果を表 5 に示す。

この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素
10 分析と ^1H - NMR 及び ^{31}P - NMR スペクトルの測定結
果から、生成物の組成は 4 - シアノフェノール、2 - ア
リルフェノール及び N - プロパノールの仕込み比に一致
し、目的物が合成できていることを確認した。

合成例 2 5

15 ヘキサクロロシクロトリホスファゼン 1. 5 モル
(5 2 1. 6 g) を窒素雰囲気下で 1 2 時間 2 5 0 °C に
加熱し、開環重合によってジクロロホスファゼンポリマ
ーを得た。未反応のヘキサクロロシクロトリホスファゼ
ンを 7 0 °C、減圧下で 7 時間昇華して除去した。得られ
20 たジクロロホスファゼンポリマー 2 2 4. 3 g (収率 :
4 3 %) にクロルベンゼンを添加し、2 0 % 溶液とした。
合成例 1 5 と同様な操作でシアノフェノール及びフェノ

ールのナトリウム塩のトルエン溶液を調製した。

このフェノールのナトリウム塩のトルエン溶液に、先に調製したジクロロホスファゼンポリマー 1 ユニット
モル (115.9 g) を溶解した 20% クロルベンゼン
5 溶液 580 g を攪拌しながら内温 30℃ 以下で滴下し、
この混合溶液を 12 時間還流した。反応混合物を濃縮し、
5% 水酸化ナトリウム水溶液に再沈殿した。次に析出し
たポリマーをテトラヒドロフランに溶解し、水に再沈殿
した。この操作を 3 回行った。生成したポリマーを真空
10 乾燥 (真空乾燥条件: 80℃、5 mmHg、12 時間)
して、213 g の微黄色粘性液体を得た。その結果を表
5 に示す。

この生成物の炭素、水素、窒素、塩素及びリンの元素
分析と ^1H -NMR 及び ^{31}P -NMR スペクトルの測定結
15 果から、生成物の組成は 4-シアノフェノールとフェノ
ールの仕込み比に一致し、目的物が合成できていること
を確認した。

表 5

	合 成 例					
	2 0	2 1	2 2	2 3	2 4	2 5
収率 (%)	9 2	9 5	9 0	9 1	9 0	8 9
加水分解性 塩素 (%)	0.06	0.15	0.11	0.08	0.09	0.12
性状	液状	固体	液状	液状	固体	固体
重量平均 分子量	990	1110	950	1080	1220	386000
融点 (°C)	検出 せず	140	検出 せず	検出 せず	検出 せず	明確に 確認 できず
分解温度(°C)	342	402	310	314	326	340

実施例 3 8 ~ 4 8

芳香族ポリカーボネート樹脂 7 5 部及び A B S 樹脂 2 5 部からなる樹脂に、合成例 1 5 ~ 2 5 で合成したシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物 1 5 部を添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

この組成物を加熱プレスにより所定の形状の試験片を作製し、U L - 9 4 の試験法に基づく燃焼試験、アイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を以下に示した方法に準じて行った。これらの結果を表 6 に示す。

・ 燃 焼 試 験

U L - 9 4 規定の垂直燃焼試験法で行い、難燃性の

指標とした。（試験片：厚み 1 / 16 インチ、長さ 5 インチ、幅 0.5 インチ）

・アイゾット衝撃強さ

J I S K-7110 に準拠した方法で 23 °C で測定し、耐衝撃性の指標とした。（試験片厚み 1 / 8 インチ、V ノッチ入り）

・熱変形温度

A S T M D-648 に準拠した方法で荷重 18.6 kg / cm² で測定し、耐熱性の指標とした。

10 比較例 1 2

実施例 3 8 で使用したホスファゼン化合物に代えてトリフェニルホスフェイトを使用し、実施例 3 8 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

比較例 1 3

15 実施例 3 8 で使用したホスファゼン化合物に代えてレゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル（大八化学工業（株）製 C R 7 3 3 S と同様な化合物）を使用し、実施例 3 8 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

20 比較例 1 4

難燃剤を添加せず、実施例 3 8 と同様に試料作製と評価を行った結果を表 6 に示す。

実施例 4 9

実施例 3 8 の配合において塩化亜鉛を 0. 5 部添加し、
実施例 3 8 と同様にして難燃性樹脂組成物を得た。更に
実施例 3 8 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価
5 とアイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を行った。
この結果を表 6 に示す。

実施例 5 0

実施例 3 8 の配合において市販のポリテトラフルオロ
エチレン（ダイキン工業（株）製、商品名：F - 2 0 1）
10 を 0. 6 部添加し、実施例 3 8 と同様にして難燃性樹脂
組成物を得た。更に実施例 3 8 と同様にして試験片を作
製し、難燃性の評価とアイゾット衝撃強さ及び熱変形温
度の測定を行った。この結果を表 6 に示す。

実施例 5 1 ～ 5 5

15 ポリ（2, 6 - ジメチル - 1, 4 - フェニレン）オ
キシド 7 0 部及びゴム変性耐衝撃性ポリスチレン 3 0 部
からなる樹脂に、合成例 1 5 ～ 1 9 で合成したシアノフ
ェノキシ基を有するホスファゼン化合物 1 5 部添加して
ミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて溶融混練
20 し、難燃性樹脂組成物を得た。UL - 9 4 の試験法に基
づく燃焼試験、アイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測
定を前記した方法に準じて行った。これらの結果を表 6

に示す。

比較例 1 5

実施例 5 1 で使用したホスファゼン化合物に代えてトリフェニルホスフェイトを使用し、実施例 5 1 と同様に
5 して樹脂組成物を得た。更に実施例 5 1 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価とアイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を行った。結果を表 6 に示す。

比較例 1 6

実施例 5 1 で使用したホスファゼン化合物に代えてレ
10 ザルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル
(大八化学工業(株)製 CR 7 3 3 S と同様な化合物)
を使用し、実施例 5 1 と同様にして樹脂組成物を得た。
更に実施例 5 1 と同様にして試験片を作製し、難燃性の
評価とアイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測定を行っ
15 た。結果を表 6 に示す。

比較例 1 7

難燃剤を添加せず、実施例 5 1 と同様にして樹脂組成
物を得た。更に実施例 3 8 と同様にして試験片を作製し、
難燃性の評価とアイゾット衝撃強さ及び熱変形温度の測
20 定を行った。結果を表 6 に示す。

実施例 5 6

数平均分子量が 2 5, 0 0 0 であるナイロンー 6

100部に、合成例15で合成したシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物10部添加してミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。

- 5 実施例38と同様にして試料片を作製し、UL-94の試験法に基づく燃焼試験を行った。この結果を表6に示す。

比較例18

- 10 実施例56で使用したホスファゼン化合物に代えてレゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル（大八化学工業（株）製CR733Sと同様な化合物）を使用し、実施例56と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例56と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行った。結果を表6に示す。

15 実施例57

- ポリカーボネート樹脂70部、ポリブチレンテレフタレート樹脂30部及び合成例15で合成したシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物20部をミキサーで混合後、ラボプラストミルを用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。
- 20

実施例38と同様にして試料片を作製し、UL-94の試験法に基づく燃焼試験を行った。この結果を表6に

示す。

比較例 1 9

- 実施例 5 7 で使用したホスファゼン化合物に代えてレ
ゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル
5 (大八化学工業(株)製 CR 7 3 3 S と同様な化合物)
を使用し、実施例 5 7 と同様にして樹脂組成物を得た。
更に実施例 5 7 と同様にして試験片を作製し、難燃性の
評価を行った。結果を表 6 に示す。

実施例 5 8

- 10 ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂 1 0 0 部に対し、
合成例 1 5 で合成したシアノフェノキシ基を有するホス
ファゼン化合物を 1 0 部添加してワニスを調製し、これ
をガラスクロスに含浸したのち乾燥してプリプレグを作
製した。続いて、プリプレグを所定枚数重ね、1 6 0 °C
15 以上で加熱プレスして厚さ 1 / 8 と 1 / 1 6 インチのガ
ラスエポキシ板を作製し、規定寸法に切断して試験片と
した。

- この試験片を用いて UL - 9 4 の試験法に基づく燃焼
試験を行った。この結果を表 6 に示す。この樹脂組成物
20 は、加熱プレス時にジュージングは認められなかった。

実施例 5 9

実施例 5 8 において用いたシアノフェノキシ基を有す

- るホスファゼン化合物（合成例 15 で合成した化合物）に代えて、合成例 23 で合成した化合物を使用し、実施例 58 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例 58 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行った。
- 5 結果を表 6 に示す。また、この樹脂組成物は、加熱プレス時にジューシングは認められなかった。

比較例 20

- 合成例 15 で合成したホスファゼン化合物に代えて、レゾルシノールで架橋した縮合磷酸ジフェニルエステル
- 10 （大八化学工業（株）製 CR733S と同様な化合物）を使用し、実施例 58 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例 58 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行った。結果を表 6 に示す。また、この樹脂組成物は、加熱プレス時にジューシングが認められた。

15 比較例 21

- 難燃剤を添加せず、実施例 58 と同様にして樹脂組成物を得た。更に実施例 58 と同様にして試験片を作製し、難燃性の評価を行った。結果を表 6 に示す。

表 6

		燃 焼 性 火種の滴下	難燃性 (UL-94)	アイソット衝撃値 (kgf・cm/cm)	熱変形温度 (℃)
実	38	無	V - 0	5 9	1 0 0
	39	無	V - 0	5 9	1 0 3
	40	無	V - 0	5 8	1 0 3
	41	無	V - 0	5 9	1 0 5
	42	無	V - 0	5 8	1 0 7
	43	無	V - 0	5 8	1 0 3
	44	無	V - 0	5 9	1 0 7
	45	無	V - 0	5 5	9 2
	46	無	V - 0	5 6	9 4
	47	無	V - 0	5 8	1 0 1
施	48	無	V - 0	5 7	1 0 2
	49	無	V - 0	6 0	1 1 0
	50	無	V - 0	5 8	1 0 5
	51	無	V - 0	9	1 2 8
	52	無	V - 0	8	1 2 8
	53	無	V - 0	9	1 3 0
	54	無	V - 0	9	1 3 0
	55	無	V - 0	9	1 3 1
	56	無	V - 0	—	—
	57	無	V - 0	—	—
例	58	無	V - 0	—	—
	59	無	V - 0	—	—
	12	有	V - 2	4 9	8 0
	13	有	V - 2	5 0	8 9
	14	有・全焼	規格外	6 1	1 1 1
	15	有	V - 2	5	1 1 0
	16	有	V - 2	6	1 1 5
	17	有・全焼	規格外	9	1 3 3
	18	無	V - 1	—	—
	19	有	V - 2	—	—
例	20	有	V - 2	—	—
	21	有・全焼	規格外	—	—

表 6 より、本発明の樹脂組成物は、各々の樹脂及びホスファゼンをそれぞれ最適化して配合することにより、優れた難燃性、耐衝撃性及び耐熱性を極めてバランスよく兼ね備えていることがわかる（実施例 38～59）。

- 5 また、実施例 49 では、芳香族ポリカーボネート樹脂、ABS 樹脂及びシアノフェノキシ基を有するホスファゼン化合物の混合樹脂に塩化亜鉛を少量添加することによって、より一層優れた難燃性と耐衝撃性を発現することがわかる。一方、難燃剤としてリン酸エステル化合物を
10 使用した場合は難燃性及び耐熱性が乏しく、実用上の利用価値は低いことがわかる（比較例 12～13、15～16、18～20）。

実施例 60

- 芳香族ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロン S
15 - 2000N、三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）75部及びABS樹脂（商品名：サンタック UT-61、三井化学（株）製）25部からなる樹脂組成物 100部、トリフェニルホスフェート（和光純薬（株）製）5.0部、合成例 14 で合成したフェキシホ
20 スファゼン 5.0部及びポリテトラフルオロエチレン（商品名：G-307、旭硝子（株）製）0.6部を二軸押出機にて混練し、ペレット化し、本発明の難燃性樹

脂組成物のペレットを製造した。

比較例 22 及び 23

実施例 60 において、トリフェニルホスフェート及び
フェノキシホスファゼンを併用せず、トリフェニルホス
5 フェートのみを 10 部（比較例 22）又はフェノキシホ
スファゼンのみを 10 部（比較例 23）用いる以外は、
実施例 60 と同様にして、樹脂組成物のペレットを製造
した。

実施例 61 ～ 63

10 実施例 60 において、ハロゲンフリー有機リン化合物
としてトリフェニルホスフェートに代えてトリフェニル
ホスフィンオキサイド（関東化学（株）製、実施例 61）、
トリクレジルホスフェート（和光純薬（株）製、実施例
62）又はレゾルシノールビス（2, 6-ジメチルフェ
15 ニルホスフェート）（実施例 63）を使用する以外は、
実施例 60 と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物の
ペレットを製造した。

比較例 24 ～ 26

実施例 61 ～ 63 において、ハロゲンフリー有機リン
20 化合物及びフェノキシホスファゼンを併用せず、トリフ
ェニルホスフィンオキサイドのみ（比較例 24）、トリ
クレジルホスフェートのみ（比較例 25）又はレゾルシ

ノールビス（2，6－ジメチルフェニルホスフェート）
（比較例26）を10部使用する以外は、実施例61～
63と同様にして、樹脂組成物のペレットを製造した。

実施例64

- 5 実施例60において、フェノキシホスファゼンに代えて合成例3で合成したホスファゼン化合物を使用する以外は、実施例60と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物のペレットを製造した。

実施例65

- 10 実施例60において、フェノキシホスファゼンに代えて合成例4で合成したホスファゼン化合物を使用する以外は、実施例60と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物のペレットを製造した。

実施例66

- 15 実施例60において、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂との混合樹脂に代えて変性PPE樹脂（商品名：ザイロンX9108、旭化成工業（株）製）を使用する以外は、実施例60と同様にして、本発明の難燃性樹脂組成物のペレットを製造した。

- 20 実施例60～66及び比較例22～26における、樹脂、ハロゲンフリー有機リン化合物及びホスファゼン化合物を下記表7にまとめて示す。尚、括弧内は配合量

(部)である。

表 7

		樹 脂	ハロゲンフリー 有機リン化合物	ホスファゼン化合物	
5	実 施 例	60	P C (75)／ A B S (25)	T P P (5)	合成例14で合成(5)
		61	P C (75)／ A B S (25)	T P P O (5)	合成例14で合成(5)
		62	P C (75)／ A B S (25)	T C P (5)	合成例14で合成(5)
		63	P C (75)／ A B S (25)	L B D P (5)	合成例14で合成(5)
		64	P C (75)／ A B S (25)	T P P (5)	合成例 3 で合成(5)
		65	P C (75)／ A B S (25)	T P P (5)	合成例 4 で合成(5)
		66	変性 P P E 樹脂(100)	T P P (5)	合成例14で合成(5)
10	比 較 例	22	P C (75)／ A B S (25)	T P P (10)	—
		23	P C (75)／ A B S (25)	—	合成例14で合成(10)
		24	P C (75)／ A B S (25)	T P P O (10)	—
		25	P C (75)／ A B S (25)	T C P (10)	—
		26	P C (75)／ A B S (25)	L B D P (10)	—

PC : 芳香族ポリカーボネート樹脂 (商品名 : ユーピロ
ン S - 2 0 0 0 N、三菱エンジニアリングプラスチッ
ス (株) 製)

ABS : ABS 樹脂 (商品名 : サンタック UT - 6 1、
三井化学 (株) 製)

TPP : トリフェニルホスフェート (和光純薬 (株) 製)

TPPO : トリフェニルホスフィンオキサイド (関東化
学 (株) 製)

TCP : トリクレジルホスフェート (和光純薬 (株) 製)

L B D P : レゾルシノールビス (2 , 6 - ジメチルフェニルホスフェート)

実施例 6 0 ~ 6 6 及び比較例 2 2 ~ 2 6 で得られた樹脂組成物のペレットを射出形成して所定の形状の試験片
5 を作製し、U L - 9 4 の試験法に基づく燃焼試験、曲げ弾性率、熱変形温度、アイゾット衝撃強さ及びメルトフローレートの測定を行った。燃焼試験、熱変形温度及びアイゾット衝撃強さの測定は前記した方法に準じて行った。曲げ弾性率及びメルトフローレートの測定は、以下
10 に示した方法に準じて行った。

・ 曲げ弾性率

J I S - K 7 2 0 3 に準拠した方法で測定した。

・ メルトフローレート

J I S - K 7 2 1 0 に準拠した方法で、2 4 0 ° C で
15 1 0 k g の荷重をかけて測定した。

これらの結果を下記表 8 に示す。

実施例 6 7

ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂 (商品名 : E P 5
4 0 0 、旭電化工業 (株) 製) 1 0 0 部、トリフェニル
20 ホスフェート 7 . 5 部、合成例 1 4 で合成したフェノキシ
ホスファゼン 7 . 5 部及びポリテトラフルオロエチレン
(G - 3 0 7) 0 . 6 部を混合し、本発明の難燃性樹

脂組成物のワニスを製造した。

このワニスをガラスクロスに含浸し、その後乾燥してプリプレグを得、このプリプレグを5枚重ね、160℃で50kg/cm²にてプレスして厚さ1.6mmのガラスエポキシ板を製造し、長さ12.7cm、幅1.3cmに切断して試験片を作成した。この試験片を、前記の各試験に供した。結果を表8に示す。

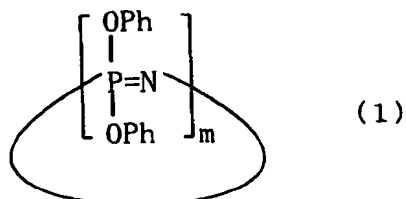
表 8

		難燃性	曲げ弾性率	熱変形温度	アイゾット衝撃値	メルトフローレート
		UL-94)	(Kg/cm ²)	(℃)	(Kgf・cm/cm)	(g/10min)
10 実 施 例	60	V-0	2.4×10^4	94	88	35
	61	V-0	2.4×10^4	80	88	36
	62	V-0	2.4×10^4	99	87	40
	63	V-0	2.4×10^4	97	78	65
	64	V-0	2.4×10^4	101	85	45
	65	V-0	2.4×10^4	90	87	30
	66	V-0	2.5×10^4	133	20	71
15	67	V-0	0.1×10^4	79	—	—
比較 例	22	V-2	2.4×10^4	85	67	28
	23	V-1	2.4×10^4	69	68	15
	24	HB	2.4×10^4	57	59	45
	25	V-1	2.4×10^4	91	60	35
	26	V-1	2.4×10^4	97	58	30

請 求 の 範 囲

1 一般式 (1)

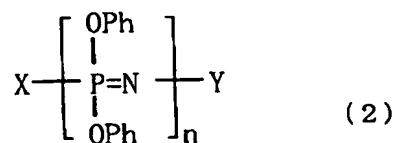
5



[式中 m は 3 ~ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。]

で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)

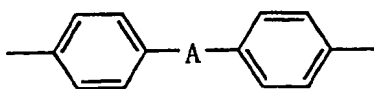
10



15

[式中 X は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 又は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ を示し、Y は基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 又は基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示す。n は 3 ~ 1000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。]

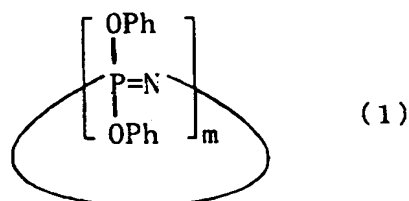
で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、
20 ビフェニレン基及び基



[式中 A は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{O}-$ を示す。]

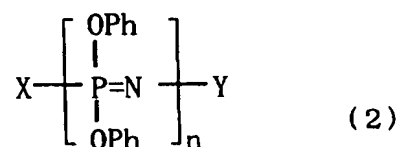
からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の架橋基により架橋されている化合物であって、該架橋基は上記ホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物 (1) 及び / 又は (2) 中の全フェニル基の総数を基準に 50 ~ 99.9 % であることを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物。

2 一般式 (1)



[式中 m は 3 ~ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。]

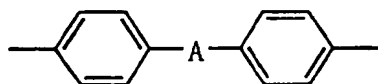
で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)



[式中 X は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 又は基

$-N=P(O)OPh$ を示し、Yは基 $-P(OPh)_4$ 又は基 $-P(O)(OPh)_2$ を示す。nは3～1000の整数を示す。Phは前記に同じ。]

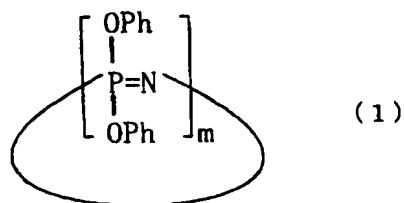
5 で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、ビフェニレン基及び基



10 [式中Aは $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 又は $-O-$ を示す。]

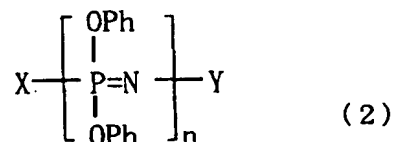
からなる群より選ばれた少なくとも1種の架橋基により架橋されている化合物であって、該架橋基は上記ホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物(1)及び/又は(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であることを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物からなる難燃剤。

20 3 (i) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂及び(ii) 一般式(1)



5 [式中 m は 3 ~ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。]

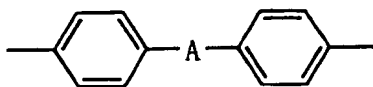
で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)



10

[式中 X は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 又は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ を示し、Y は基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 又は基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示す。 n は 3 ~ 1000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。]

15 で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、ビフェニレン基及び基

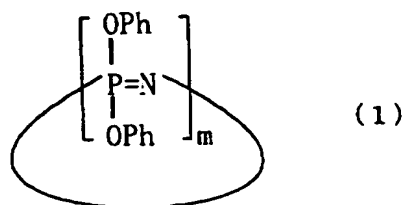


20

[式中 A は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は

— O — を示す。]

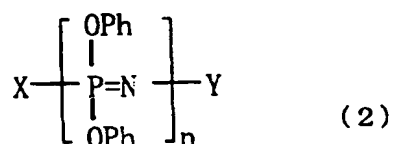
- からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の架橋基により架橋されている化合物であって、該架橋基は上記ホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在しており、架橋化合物中のフェニル基の含有割合が上記ホスファゼン化合物 (1) 及び / 又は (2) 中の全フェニル基の総数を基準に 5 0 ~ 9 9 . 9 % であることを特徴とする架橋フェノキシホスファゼン化合物からなる難燃剤を含有し、 (i) の樹脂 1 0 0 重量部に対し、 (ii) の難燃剤が 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部である難燃性樹脂組成物。
- 4 (i) の樹脂 1 0 0 重量部に対し、 0 . 0 1 ~ 5 0 重量部の無機質充填剤を更に含有する請求の範囲第 3 項に記載の難燃性樹脂組成物。
- 15 5 (i) の樹脂 1 0 0 重量部に対し、 0 . 0 1 ~ 5 0 重量部のハロゲン含有しない有機リン化合物を更に含有する請求の範囲第 3 項に記載の難燃性樹脂組成物。
- 6 (i) の樹脂 1 0 0 重量部に対し、 0 . 0 1 ~ 2 . 5 重量部のフッ素樹脂を更に含有する請求の範囲第 3 項
- 20 に記載の難燃性樹脂組成物。
- 7 一般式 (1)



[式中 m 及び Ph は前記に同じ。]

5

で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)



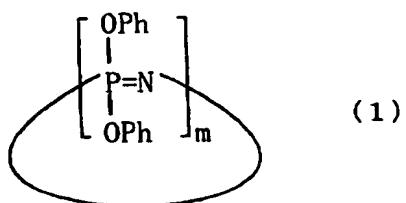
10

[式中 X 、 Y 、 n 及び Ph は前記に同じ。]

で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物からなる難燃剤。

8 (i) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂、(ii) 一般式

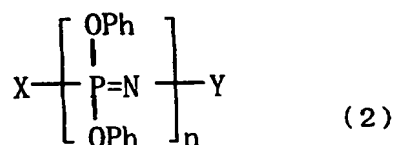
15 (1)



[式中 m 及び Ph は前記に同じ。]

20

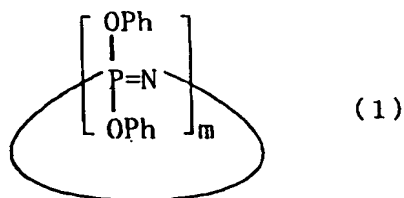
で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)



[式中 X、Y、n 及び Ph は前記に同じ。]

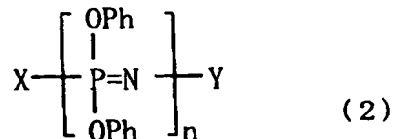
5 で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より
 選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物からなる
 難燃剤及び (iii) 無機質充填剤を含有し、(i) の樹
 脂 100 重量部に対し、(ii) の難燃剤が 0.1 ~
 10 100 重量部及び (iii) の充填剤が 0.01 ~ 50 重
 量部である難燃性樹脂組成物。

9 (i) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂、(ii) 一般式
 (1)



[式中 m 及び Ph は前記に同じ。]

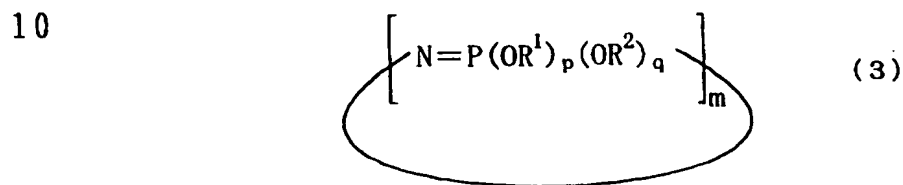
で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式 (2)



[式中 X、Y、n 及び Ph は前記に同じ。]

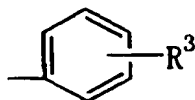
で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より
選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物からな
る難燃剤及び (iii) ハロゲンを含有しない有機リン化
5 合物を含有し、(i) の樹脂 100 重量部に対し、(ii)
の難燃剤が 0.1 ~ 100 重量部及び (iii) の有機リン
化合物が 0.1 ~ 50 重量部である難燃性樹脂組成
物。

10 一般式 (3)

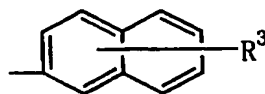


[式中 m は前記に同じ。R¹ はシアノ置換フェニル基を
示す。R² は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、基

15



又は基

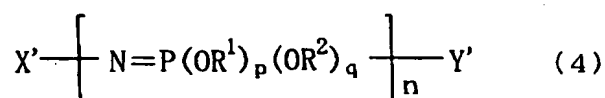


20

を示す。ここで R³ は水素原子、シアノ基、炭素数 1

～ 10 のアルキル基、アリル基又はフェニル基を示す。 R^2 が2個以上ある場合には、 R^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。 p 及び q は、 $p > 0$ 、 $q \geq 0$ であり、 $p + q = 2$ を満足する実数である。]

で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式(4)

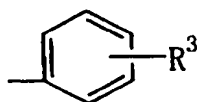


[式中 n 、 R^1 、 R^2 、 p 及び q は前記に同じ。 X' は基 $-P(OR^1)_4$ 、基 $-P(OR^1)_3(OR^2)$ 基、
 $-P(OR^1)_2(OR^2)_2$ 、基 $-P(OR^1)(OR^2)_3$ 、基
 $-P(OR^2)_4$ 、基 $-P(O)(OR^1)_2$ 、基
 $-P(O)(OR^1)(OR^2)$ 又は基 $-P(O)(OR^2)_2$ を示し、 Y' は基 $-N=P(OR^1)_3$ 、基
 $-N=P(OR^1)_2(OR^2)$ 、基
 $-N=P(OR^1)(OR^2)_2$ 、基 $-N=P(OR^2)_3$ 、基
 $-N=P(O)OR^1$ 又は基 $-N=P(O)OR^2$ を示す。]

で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種のホスファゼン化合物からなる難燃剤。

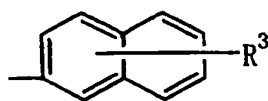
11 ホスファゼン化合物が、 R^1 がシアノ置換フェニル

基、 R^2 が炭素数1～8のアルキル基、基



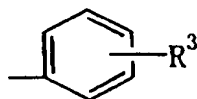
又は基

5



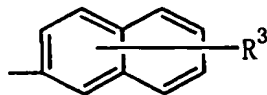
10

であり、 R^3 が水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアリル基であり、 p が0.3～1.7、 q が0.3～0.7である一般式(3)の環状ホスファゼン化合物並びに R^1 がシアノ置換フェニル基、 R^2 が炭素数1～8のアルキル基、基



15

又は基

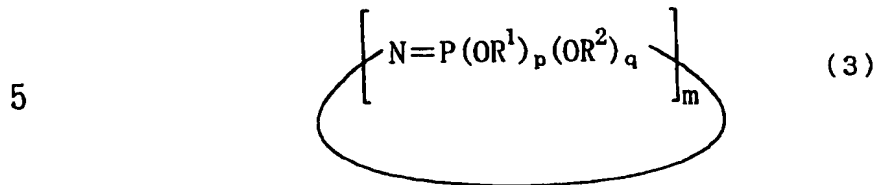


20

であり、 R^3 が水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアリル基であり、 p が0.3～1.7、 q が0.3～0.7である一般式(4)の直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種である請

求の範囲第10項に記載の難燃剤。

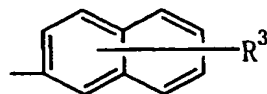
12 (i) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂及び(ii) 一般式(3)



[式中mは前記に同じ。R¹はシアノ置換フェニル基を示す。R²は炭素数1～18のアルキル基、基

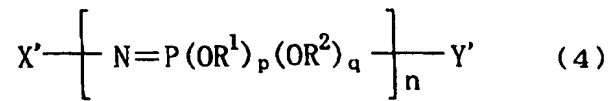


又は基



15 を示す。ここでR³は水素原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、アリル基又はフェニル基を示す。R²が2個以上ある場合には、R²は同一であってもよいし、異なっているてもよい。p及びqは、
20 p > 0、q ≥ 0であり、p + q = 2を満足する実数である。]

で表される環状ホスファゼン化合物及び一般式(4)



[式中 n 、 R^1 、 R^2 、 p 及び q は前記に同じ。 X' は
 基 $-P(OR^1)_4$ 、基 $-P(OR^1)_3(OR^2)$ 基、
 5 $-P(OR^1)_2(OR^2)_2$ 、基 $-P(OR^1)(OR^2)_3$ 、基
 $-P(OR^2)_4$ 、基 $-P(O)(OR^1)_2$ 、基
 $-P(O)(OR^1)(OR^2)$ 又は基 $-P(O)(OR^2)_2$ を
 示し、 Y' は基 $-N=P(OR^1)_3$ 、基
 $-N=P(OR^1)_2(OR^2)$ 、基
 10 $-N=P(OR^1)(OR^2)_2$ 、基 $-N=P(OR^2)_3$ 、基
 $-N=P(O)OR^1$ 又は基 $-N=P(O)OR^2$ を示す。]

で表される直鎖状ホスファゼン化合物からなる群より
 選ばれた少なくとも 1 種のホスファゼン化合物からなる
 難燃剤を含有し、(i) の樹脂 100 重量部に対し、
 15 (ii) の難燃剤が 0.1 ~ 100 重量部である難燃性樹脂組成物。

13 (i) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂及び(ii) 請求
 の範囲第 11 項に記載の難燃剤を含有し、(i) の樹脂
 100 重量部に対し、(ii) の難燃剤が 0.1 ~ 100
 20 重量部である難燃性樹脂組成物。

14 請求の範囲第 3 項、第 4 項、第 5 項又は第 6 項に

記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

1 5 請求の範囲第 8 項又は第 9 項に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

5 1 6 請求の範囲第 1 2 項又は第 1 3 項に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得ることができる難燃性樹脂成形体。

1 7 請求の範囲第 2 項、第 7 項又は第 1 0 項に記載の難燃剤を用いて熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂成形体に難燃性を付与する方法。
10

1 8 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂成形体に難燃性を付与するための請求の範囲第 2 項、第 7 項又は第 1 0 項に記載の難燃剤の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08G79/02, C08K5/5399, C08L85/02, C09K21/14, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08G79/02, C08K5/5399, C08L85/02, C09K21/14, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 51-046400, A (Kuraray Co., Ltd.), 20 April, 1976 (20. 04. 76), Claims ; Examples (Family: none)	7-9, 15, 17, 18 1-6, 10-14, 16
X A	JP, 03-259939, A (The Fujikura Cable Works, Ltd.), 20 November, 1991 (20. 11. 91), Claims ; Examples (Family: none)	7, 8, 15, 17, 18 1-6, 9-14, 16
X A	JP, 03-296546, A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 27 December, 1991 (27. 12. 91), Claims ; Examples (Family: none)	7, 8, 15, 17, 18 1-6, 9-14, 16
X A	JP, 04-154851, A (Hitachi Cable, Ltd.), 27 May, 1992 (27. 05. 92), Claims ; Examples (Family: none)	7, 8, 15, 17, 18 1-6, 9-14, 16
A	JP, 52-153987, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 21 December, 1977 (21. 12. 77), Claims & DE, 2726786, A & US, 4094856, A	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 1998 (20. 10. 98)Date of mailing of the international search report
4 November, 1998 (04. 11. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 04-154851, A (日立電線株式会社) 27.5月.1992(27.05.92), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	7, 8, 15, 17, 18 1-6, 9-14, 16
A	J P, 52-153987, A (イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー) 21.12月.1977(21.12.77), 特許 請求の範囲&DE, 2726786, A&US, 4094856, A	1-18
A	J P, 01-124616, A (帝人株式会社) 17.5月.1989(17.05.89), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-18
A	J P, 46-022224, B1 (旭硝子株式会社) 24.6月.1971(24.06.71), 特許請求の範囲	1-18
A	J P, 37-011247, B1 (ザ、ウオーカー、ケミカル、コムパニ ー、リミテッド) 16.8月.1962(16.08.62), 特許請求の範囲	1-18
A	J P, 33-002894, B1 (ウオーカー、エキストラクト、エン ド、ケミカル、コムパニー、リミテッド) 19.4月.1958(19.04.58), 特許請求の範囲	1-18

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02974

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸	C 08 G 79/02 C 08 L 85/02 C 08 L 101/00	C 08 K 5/5399 C 09 K 21/14
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸	C 08 G 79/02 C 08 L 85/02 C 08 L 101/00	C 08 K 5/5399 C 09 K 21/14
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1998 日本国登録実用新案公報 1994-1998 日本国実用新案登録公報 1996-1998		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 51-046400, A (株式会社クラレ) 20.4月.1976(20.04.76), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	7-9, 15, 17, 18 1-6, 10-14, 16
X A	J P, 03-259939, A (藤倉電線株式会社) 20.11月.1991(20.11.91), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	7, 8, 15, 17, 18 1-6, 9-14, 16
X A	J P, 03-296546, A (古河電気工業株式会社) 27.12月.1991(27.12.91), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	7, 8, 15, 17, 18 1-6, 9-14, 16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.10.98		国際調査報告の発送日 04.11.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02974

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 01-124616, A (Teijin Ltd.), 17 May, 1989 (17. 05. 89), Claims (Family: none)	1-18
A	JP, 46-022224, B1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 June, 1971 (24. 06. 71), Claims	1-18
A	JP, 37-011247, B1 (The Walker Chemical Co., Ltd.), 16 August, 1962 (16. 08. 62), Claims	1-18
A	JP, 33-002894, B1 (Walker Extract and Chemical Co., Ltd.), 19 April, 1958 (19. 04. 58), Claims	1-18